

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

Georges RIVAT

Ancien Elève de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMIDONS SOLUBLES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Décembre 1910, devant la Commission d'examen :

MM. LÉO VIGNON . . .	Président.
F. COUTURIER. . .	} Examinateurs.
L. MEUNIER . . .	

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

Georges RIVAT

Ancien Elève de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon

- 1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMIDONS SOLUBLES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Décembre 1910, devant la Commission d'examen :

MM. Léo VIGNON . . . *Président.*
F. COUTURIER. . . } *Examineurs.*
L. MEUNIER . . . }



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, I. ☉.

Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON, *, I. ☉.

Professeur honoraire

M. LAFON, *, I. ☉.

Professeurs

- MM. ANDRÉ, O. *, I. ☉. *Astronomie approfondie.*
 Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.
 BARBIER, O. *, I. ☉. *Chimie générale.*
 GOUY, *, I. ☉. *Physique.*
 Correspondant de l'Institut.
 GÉRARD, *, I. ☉, ☼. *Botanique.*
 DUBOIS, *, I. ☉. *Physiologie générale et comparée.*
 DEPÉRET, *, I. ☉. *Géologie.*
 Correspondant de l'Institut.
 KOEHLER, *, I. ☉. *Zoologie.*
 OFFRET, I. ☉. *Minéralogie théorique et appliquée.*
 VIGNON, *, I. ☉. *Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.*
 FLAMME, I. ☉. *Mathématiques appliquées.*
 VESSIOT, I. ☉. *Mathématiques pures.*
 LE VAVASSEUR, I. ☉. *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

- MM. VAUTIER, I. ☉. *Physique.*
 RIGOLLOT, I. ☉. *Physique industrielle.*
 COUTURIER, I. ☉. *Chimie appliquée.*

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE, *, I. ☉, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées,
 à Châteauroux.

Chargés de cours et Maîtres de conférences

- MM. RICHE, I. ☉. *Géologie.*
 COUVREUR, I. ☉. *Physiologie.*
 RAY, I. ☉. *Botanique.*
 THOVERT. *Physique.*
 VANEY, I. ☉. *Zoologie.*
 LOCQUIN. *Chimie générale.*
 MERLIN, A. ☉. *Astronomie.*
 MEUNIER A. ☉. *Technologie des industries chimiques.*
 CONTE, I. ☉. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
 BEAUVERIE, I. ☉. *Botanique agricole.*
 ROMAN, I. ☉. *Géologie et minéralogie agricoles.*
 CHIFFLOT, I. ☉. *Géographie botanique.*
 WIERNBERGER, A. ☉. *Mathématiques générales.*
 MAYET, I. ☉. *Anthropologie.*

Secrétaire

M. BAYLE, I. ☉

A MES MAITRES

A mon Président de Thèse

MONSIEUR LÉO VIGNON

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon.

A mon Jury de Thèse

M. FR. COUTURIER

Professeur adjoint
à la Faculté des Sciences.

M. LOUIS MEUNIER

Chargé de cours
à la Faculté des Sciences.

MEIS ET AMICIS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMIDONS SOLUBLES

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT ACTUEL DE L'ÉTUDE DES AMIDONS SOLUBLES

I. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'AMIDON. SA FORMATION ET SA PRÉSENCE DANS LES PLANTES ¹.

L'amidon à l'état naturel, et tel qu'on le rencontre dans le règne végétal, se présente sous forme d'une poudre blanche, brillante, insipide, inodore, d'une densité de 1,505 à 19°7 C. Ce corps insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, est, au point de vue de sa constitution chimique, un hydrate de carbone isomérique avec la cellulose, la dextrine, la gomme, l'inuline et la lichénine.

Sa formule correspond à $C^6H^{10}O^5$, et sa condensation moléculaire, d'après Tollens, serait en C^{24} , si l'on considère les composés potassiques et sodiques, obtenus à partir des amidons alcalins ; ces composés, qui se présentent sous la forme de corps blancs, répondent respectivement aux formules $C^{24}H^{39}O^{20}K$ et $C^{24}H^{39}O^{20}Na$.

L'amidon possède la propriété caractéristique de se

¹ *Central Blatt*, p. 312, 1874 (Jos. Böhm).

gonfler dans l'eau chauffée vers 60 degrés C, en formant une masse gélatineuse que l'on appelle « empois ». L'empois est bleui par l'iode, formant avec lui un composé, l'iodure d'amidon, dont la constitution n'est pas encore nettement déterminée.

Abandonné longtemps à l'air, l'amidon ne tarde pas à se transformer en acide lactique; à l'ébullition, il subit un phénomène d'hydrolyse très lent, qui le transforme partiellement en glucose, en même temps que son pouvoir rotatoire, qui, à l'état initial, est de :

$$\alpha_D = + 216 \text{ degrés}^1$$

diminue progressivement.

L'action de l'eau surchauffée (150°) et des acides minéraux et organiques dilués, à 80-100 degrés, provoque encore une hydrolyse beaucoup plus énergique de la matière amylacée et le pouvoir rotatoire tombe à

$$\alpha_D = 73^{\circ}7$$

Le pouvoir rotatoire, dans son abaissement progressif, n'atteint pas celui de la glucose $\alpha_D = + 57^{\circ}6$, par suite de petites quantités de dextrines, qui résistent toujours à l'hydrolyse.

D'après Musculus, cette transformation de l'amidon en glucose pourrait s'expliquer par l'équation suivante² :



Comme on le voit, la production de glucose et de dextrines serait due, à la fois, à un phénomène d'hydrolyse

¹ Wurtz, *Dictionnaire*, t. I, p. 194.

² *Annales de chimie et de physique*, t. LX, p. 203 et nouv. sér., t. VI, p. 177.

et de dépolymérisation, et ce serait d'ailleurs par un processus analogue, mais inverse, d'hydrolyse et de polymérisation, que l'amidon se formerait dans les parties vertes des plantes, sous l'influence du spectre chlorophyllien.

On sait en effet que, chez les végétaux, les phénomènes respiratoires, à l'inverse de ceux qui se produisent chez les animaux, se traduisent par une absorption d'acide carbonique et un dégagement d'oxygène. Or cet acide carbonique, d'après la théorie actuellement admise, se combinerait à l'eau d'après l'équation suivante ¹ :



Comme l'indique l'équation, cette réaction donne lieu à la formation de formaldéhyde dont la formule représente précisément un sixième des atomes de carbone contenus dans les hexoses $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ (glucose). La condensation de six molécules de formaldéhyde provoquerait donc la formation de glucose.



Or la glucose, comme nous l'avons vu plus haut, est un des produits d'hydrolyse de l'amidon; il suffit donc d'admettre que la molécule de glucose, dans le phénomène de formation de la matière amylacée, élimine une molécule d'eau comme l'indique équation :



Cette hypothèse, admise aujourd'hui, est d'ailleurs en partie

¹ A., *Recherches chimiques sur la végétation* (th. de Saussure, p. 209).

confirmée par les tentatives de synthèse que l'on a faites de la matière amylacée.

1° Lorsqu'on laisse flotter, dans une solution de sucre moyennement concentrée lévulose, galactose, maltose, saccharose, mannite, dulcité, glycérine une feuille quelconque prise sur une plante que l'on a eu soin de priver de ses réserves amylacées, en la soustrayant à l'action de la lumière pendant plusieurs jours, on constate¹, après quelque temps, la présence d'amidon dans les cellules des feuilles;

2° Les récentes expériences de Daniel Berthelot² et Gaudechon sur la synthèse des hydrates de carbone en général et de l'aldéhyde formique en particulier, par combinaison de l'hydrogène (obtenu par décomposition de l'eau et de l'oxyde de carbone (obtenu par décomposition de l'acide carbonique) en l'absence de chlorophylle, mais sous l'influence de rayons ultra-violet. émis par une lampe à mercure, rayons qui correspondent à une raie d'absorption très marquée dans le spectre chlorophyllien, ont encore confirmé cette hypothèse, qui réduit la formation d'amidon dans les plantes à des phénomènes de polymérisation, d'hydratation et de déshydratation.

La matière amylacée ainsi formée ne séjourne pas longtemps sous cette forme dans les organes végétaux. D'insoluble qu'elle était elle passe à l'état soluble, sans doute par dépolymérisation, et sert, ainsi transformée pour sa libre circulation au travers des parois cellulaires, à la nutrition des cellules qu'elle imprègne³.

Dans les phénomènes de vie intracellulaire du règne

¹ A. Meyer, *Botanische Zeitung*, 1886; Wehmer, *id.*, 1887.

² *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 25, t. CL, p. 1690, 1910.

³ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 25, t. CL, p. 1690, 1910.

végétal, on constate donc déjà la présence d'amidon soluble, et le grain d'amidon lui-même, tel qu'on l'extrait des plantes, se compose de deux substances, de nature chimique semblable, mais de propriétés physiques nettement distinctes.

L'une, en effet, serait soluble dans l'eau froide, l'autre, au contraire, serait insoluble¹. Ces deux principes constitutifs de l'amidon ont reçu différentes appellations suivant les auteurs: « amidine soluble et amidine tégumentaire » (d'après Guérin-Wary), « amylose soluble et granulose insoluble », enfin « amylose et amylopectine », appellation définitive donnée par MM. Maquenne et Roux², aux principes constitutifs de l'amidon. Ces principes constitutifs ont d'ailleurs été isolés et bien que la séparation de ces corps soit délicate et peu rigoureuse, on est parvenu cependant à leur attribuer les propriétés suivantes :

« L'amylose », qui constituerait 80 ou 90 pour 100 de la matière amy lacée, représenterait la forme soluble de l'amidon. Desséchée en poudre fine, elle se solubilise dans l'eau froide en donnant une solution qui, sans avoir été chauffée, ne rétrograde pas; en d'autres termes, elle ne donne lieu postérieurement à aucun phénomène de précipitation.

A chaud, elle est entièrement soluble dans l'eau, en donnant des solutions opalines, mais l'addition de petites quantités d'alcali provoque rapidement la solubilisation complète.

A une concentration de 642 milligrammes pour 100, elle possède un pouvoir rotatoire de

$$\alpha_D = + 182^{\circ}4$$

L'iode la colore en bleu franc.

¹ *Annales de physique et de chimie*, IX, p. 179, 1906; *id.*, II, p. 109; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, CXXXVIII, p. 375.

² *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXLVI, p. 317, 1908,

L'« amylopectine » se trouverait dans le grain d'amidon dans la proportion de 10 à 20 pour 100 et constituerait la partie insoluble de la matière amylacée. Elle se présente sous forme de sacs insolubles dans l'eau froide, offrant la propriété de se liquéfier dans l'eau surchauffée et de gonfler dans l'eau chaude en formant un empois gélatineux qui ne rétrograde pas. Ses solutions sont visqueuses et, à la concentration de 178 milligrammes pour 100, possèdent un pouvoir rotatoire de :

$$\alpha_D = + 221 \text{ degrés.}$$

L'iode les colorerait en bleu violet¹.

D'après les dernières constatations, constatations qui confirment d'ailleurs l'exposé de Noegeli², l'amylopectine se localiserait surtout sur la périphérie cellulaire des grains d'amidon, tandis que l'amylose serait un des principes constitutifs du noyau. En résumé, d'après l'hypothèse de MM. Maquenne et Roux, le grain d'amidon ne serait qu'une solution d'amylose épaissie par de l'amylopectine. Cette amylopectine, ainsi que nous l'avons vu, aurait la propriété de gonfler dans l'eau chaude et de former empois, à des températures qui varient en général suivant la provenance de l'amidon, ainsi que l'atteste le tableau ci-dessous, établi par Lippman.

DÉSIGNATION	GONFLEMENT nettement prononcé	FORMATION de l'empois	ACHÈVEMENT de l'empois
Amidon de seigle	45° C	50° C	55° C
— de maïs	50°	55°	62°5
— de marrons.	52°5	56°25	57°75
— d'orge	37°5	57°5	62°5
— de châtaignes.	52°5	58°75	62°5

¹ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXLVIII, p. 540, 1908, M^{me} Gatin-Gruzevska.

² Fritsch, *Fabrication de la fécule*, p. 7 et 8.

DÉSIGNATION	GONFLEMENT nettement prononcé	FORMATION de l'empois	ACHÈVEMENT de l'empois
Fécule de pomme de terre . . .	46°25	58°75	62°5
Amidon de riz.	53°75	58°75	61°25
Arrow-root d' <i>Arum maculatum</i> . .	50°	58°75	62°5
Tapioca	»	62°5	68°75
Amidon d' <i>Arum esculentum</i> . . .	45°	63°75	68°75
— de froment.	50°	65°	67°
Arrow-root de <i>Maranta arundinacea</i> .	66°25	66°25	70°
Sagou	»	66°25	70°
Amidon de sarrasin.	55°	68°75	71°20
— de glands	57°5	77°5	87°55

II. — IMPORTANCE DES AMIDONS SOLUBLES AU POINT DE VUE INDUSTRIEL. LEURS MODES DE PRÉPARATION.

L'amidon, dont les grains ont été désagrégés sous l'influence de l'eau chaude et qui constitue alors l'empois, tel que nous l'avons décrit plus haut, est employé sous cette forme dans l'industrie des apprêts, pour donner au tissu le toucher et la charge désirés. Mais la difficulté d'emploi et d'application des empois trop concentrés, qui ternissent et altèrent les nuances des textiles auxquels ils sont destinés, a conduit à rechercher des procédés qui liquéfient et solubilisent la matière amylacée sans diminuer d'une façon trop sensible son pouvoir adhésif.

Les premiers produits de la transformation de l'amidon qui furent employés dans ce but furent les *dextrines*, produits dont nous avons constaté la formation dans l'hydrolyse de l'amidon par les acides. Ces corps qui constituent le stade intermédiaire entre l'amidon proprement dit et les sucres (glucose, isomaltose, maltose), sont obtenus ordinairement :

1° Soit par l'hydrolyse de l'amidon par les acides minéraux ou organiques à chaud (110°-130° ou 150°-160°)¹ ;

2° Soit par l'action des diastases et en particulier de la maltase (extrait de malt) dont le pouvoir solubilisant et hydrolysant sur la matière amylacée, avait été reconnu et appliqué en brasserie et en sucrerie ;

3° Soit enfin, par torréfaction et grillage partiel de l'amidon vers 225-275 degrés. Les dextrines préparées par ce dernier mode portent le nom de *leïogomes*.

Toutes ces dextrines, connues dans le commerce sous les noms de gommelines, gommées anglaises, gommées d'Alsace, sont des mélanges de produits d'hydrolyse intermédiaires entre l'amidon et les sucres. Le nombre exact de ces dextrines n'est pas encore connu, mais l'on distingue par ordre de transformation croissante :

1° Les *amylodextrines* ;

2° Les *érythrodextrines* (α , β , γ) ;

3° Les *achroodextrines* (α , β , γ).

Ces corps présentent des caractères distinctifs, soit au point de vue de leur solubilité dans l'eau froide, de leur insolubilité dans l'alcool et de leur précipitation par le tannin, soit enfin par la coloration qu'ils fournissent avec l'iode ; coloration qui varie du bleu violet (pour l'amylodextrine), au rouge et rose pelure d'oignon (pour les érythrodextrines) ; les achroodextrines ne donnent pas de coloration sensible à l'iode.

Les dextrines commerciales présentent de gros inconvénients, entre autres :

1° Une diminution trop considérable du pouvoir adhésif,

¹ Procédés Pinel-Fritsch, *Fabrication de la glucose, de la dextrine*,

c'est-à-dire du pouvoir chargeant, par suite de la désagrégation trop grande de la matière amylacée.

2° Une coloration très accentuée qui restreint notablement l'emploi des dextrines en général et des leiogomes en particulier.

3° Enfin la présence dans ces corps de glucose ou de maltose dont il est très difficile d'éviter la formation et dont la quantité plus ou moins grande diminue d'autant le rendement en pouvoir adhésif.

Ces multiples inconvénients ont conduit des industriels à remplacer les dextrines par des produits de transformation moins avancés de l'amidon, à rechercher, en d'autres termes, le stade intermédiaire entre l'amidon ordinaire et les premières dextrines (amylodextrine), ce stade étant représenté par l'amidon soluble, c'est-à-dire par un corps possédant toutes les propriétés chimiques de l'amidon ordinaire, donnant à l'iode la coloration bleu pur caractéristique, ne réduisant pas la liqueur de Fehling (comme le font certaines dextrines), se liquéfiant et se solubilisant dans l'eau vers 60-80 degrés, pour donner une solution généralement limpide, quelquefois opaline, mais de pouvoir adhésif supérieur à celui des dextrines.

L'industrie des amidons solubles qui depuis quelques années a pris un essor extraordinaire, obligée qu'elle était de suffire à la consommation des applications sans cesse croissantes de ces produits (connus commercialement sous les noms de vogeline, fécule soluble, dextrine blanche, gélosine, féculose) utilise actuellement de nombreux procédés de fabrication que nous classerons suivant la nature chimique des réactifs qui sont employés à cet effet. On distinguera donc ;

- 1° Action de l'eau ;
- 2° Action des acides dilués ou concentrés ;
 - a) Minéraux,
 - b) Organiques ;
- 3° Action des oxydants ;
- 4° Action des agents diastasiques ;
- 5° Action des alcalis ;
- 6° Action des sels ;
- 7° Action d'agents divers.

I. — Action de l'eau.

a) *Sous la pression ordinaire.* — On a constaté que l'amidon au contact de l'eau, soumise à l'ébullition prolongée, se transformait en une forme isomère, dont la solubilité dans l'eau chaude, beaucoup plus grande que celle de l'empois ordinaire, est absolument caractéristique. Ce corps, qui tout d'abord avait été reconnu par Biot, comme étant une dextrine, fut désigné plus tard sous le nom d'« amiduline », lorsque l'on découvrit qu'il ne représentait qu'un stade intermédiaire entre l'amidon et les dextrines. Le corps ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau en formant une solution fortement dextrogyre $\alpha_D = + 196-200$ degrés (différents chiffres ayant été donnés pour ce pouvoir rotatoire).

b) *Sous pression*¹. — Si l'on chauffe un empois sous pression vers 150-160 degrés on obtient aussi, mais beaucoup plus rapidement de l'amidon soluble qui jouit de propriétés à celles décrites plus haut. Voici succincte-

¹ *Central Blatt für agricultur Chemie*, p. 554, 1881.

ment, d'après le procédé Thomas¹, quelles sont les conditions requises pour l'obtention de cet amidon. « On chauffe une solution à 2 pour 100 d'amidon anhydre pendant trois heures vers 140 degrés sous 2,5 atmosphères de pression². » L'eau semble donc jouer le rôle d'agent solubilisant et son pouvoir hydrolysant peut aller jusqu'à provoquer la formation de dextrines, par chauffage prolongé.

Cette transformation concernant la solubilité de l'empois est d'ailleurs réversible dans le cas des phénomènes de rétrogradation³.

II. — Action des acides dilués et concentrés.

Lorsqu'on fait réagir des acides dilués ou concentrés sur l'amidon, on peut le transformer, suivant les conditions de température, de concentration et de pression, en amidon soluble, dextrine, maltose et glucose. La préparation de l'amidon soluble par ce procédé fait l'objet de plusieurs brevets, qui tous ont pour but d'offrir à l'industriel un mode opératoire rapide permettant d'arrêter plus ou moins facilement la transformation de l'amidon au stade amidon soluble.

ACTION DES ACIDES DILUÉS

a) *Acides minéraux*. — En général, tous les procédés que nous allons énumérer sous ce titre donnent de plus ou moins grandes quantités de dextrines et de sucres ; nous les indiquons simplement à titre documentaire, pour montrer

¹ *Annales de brasserie et distillerie*, p. 267, brevet allemand 27.834, 1902.

² *Annales de brasserie et distillerie*, p. 267, 1902.

³ *Bulletin de la Société chimique*, III, p. 837; *id.*, III, p. 1.174.

les différentes modifications qui ont été apportées au cours de ces dernières années.

Procédé Pinel. — Ce procédé repose sur l'action d'un mélange d'acides chlorhydrique et azotique dilués sur l'amidon à froid, pendant deux heures (eau 100 litres, acide chlorhydrique 1 kg., acide azotique 3 kg.), puis sur un séchage progressif de la pâte ainsi formée à 40 degrés puis à 70-90 degrés et enfin à 150 degrés. Cette haute température est surtout utilisée en vue de l'obtention des dextrines¹.

Un autre procédé est également appliqué, possédant sur ce dernier l'avantage de donner moins de dextrines. Il repose sur l'action à froid, pendant une demi-heure, de l'acide chlorhydrique sur l'amidon (acide chlorhydrique 1 gr. pour 1.000 du poids d'amidon), puis sur un séchage vers 30 degrés pendant huit ou dix jours, que l'on termine en élevant la température à 100-110 degrés pendant une heure et demie².

Le procédé Bellmas utilise l'action des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, dans la proportion de 1 à 3 pour 100 du poids d'amidon et à une température variant de 50 à 55 degrés³.

Enfin, le procédé ALBERT BERGÉ, qui repose sur l'action de l'acide sulfureux gazeux et sec sur l'amidon anhydre entre 80 et 115 degrés, semble se classer parmi les procédés intéressants⁴.

Nous citerons enfin un nouveau procédé breveté par FRIEDRICH BAYER et C^o en 1908, indiquant comme agent

¹ Fritsch, *Fabrication de la glucose, dextrine, etc.*, p. 163.

² *Centralchemie*, p. 592, 1909.

³ Brevet allemand n^o 160.975.

⁴ Brevet belge du 4 février 1890; brevet français de 1888-91; Fritsch, *Fabrication de la glucose*, p. 165-169.

solubilisant de l'amidon l'acide hydrofluosilicique à 1 pour 100 et à 100 degrés C¹.

En terminant l'exposé de cette série de procédés, nous mentionnons une note de M. PETIT² sur la transformation de la matière amylacée par l'acide nitreux.

La séparation de l'amidon soluble, préparé par les procédés aux acides dilués, se fait soit par séchage de la pâte obtenue, lorsque cela est possible, soit par précipitation des solutions diluées par l'alcool ou par l'addition de sulfate de magnésie (procédés KANTAROWITZ et NEUSTADT)³, de sulfate de soude, de sulfate et phosphate d'ammoniaque, dont l'influence sur la précipitation des hydrates de carbone avait été déjà reconnue par J. POHL en 1889⁴.

b) *Acides organiques*. — Les acides organiques (oxalique, tartrique, acétique, formique), employés en solution à 1 pour 100, mélangés à l'amidon et maintenus en autoclave à 115 degrés pendant cinq ou six heures, sont des agents puissants de transformation de la matière amylacée, car ils la solubilisent parfaitement⁵. On obtient le même résultat en chauffant simplement à 100 degrés, mais avec une quantité d'acide organique représentant environ 5 pour 100 du poids d'amidon employé.

Nous rattacherons à cette classe de procédés celui qui préconise l'action, sur l'empois, de l'acide carbonique sous pression⁶. Ce dernier mode de préparation dû à MM. BACHET

¹ *Chemische Industrie* (Witt), p. 666, brevet allemand 214.244, 1909.

² *Berichte*, t. XXV, p. 109.

³ Brevet allemand n° 88.648.

⁴ *Liebigs und Kopp's*, t. XX, p. 97, 1889.

⁵ *Liebigs und Kopp's*, p. 1005, brevet allemand 137.330, 1903; *Zeitung Angewandte Chemie*, p. 90, 1903.

⁶ *Berichte*, 28, t. II, p. 1522 (Lintner et Dull), brevet allemand 1.837; II, p. 1.702.

et SARVALLE, ne semble pas avoir eu d'application industrielle.

ACTION DES ACIDES CONCENTRÉS

a) *Acides minéraux*. — L'action des acides minéraux concentrés (sulfurique¹, chlorhydrique, azotique) est peu utilisée à cause du pouvoir hydrolysant trop énergique et par suite difficilement réglable de ces acides; on court le risque en outre d'éthérifier les fonctions alcooliques de l'amidon et d'obtenir des corps inutilisables tels que les amidons nitriques $C^{12}H^{16}O^8 \cdot 2 N^2O^5$, ou l'acide sulfo-amidonique, dont on peut il est vrai, régénérer l'amidon soluble par saponification, mais qui n'offrent en eux-mêmes aucun pouvoir collant ou adhésif.

Néanmoins, on peut préparer de l'amidon soluble, en laissant de la fécule, en contact à froid pendant vingt-quatre heures, avec un mélange composé de 2, 3 d'acide azotique ordinaire et de 1/3 d'acide azotique fumant.

On peut encore citer le procédé de Friedrich Fol, qui consiste à chauffer vers 80 degrés les acides minéraux solides, tels que l'acide borique, au contact de l'amidon sec jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse se dissolve totalement dans l'eau chaude².

b) *Acides organiques*. — Les acides organiques concentrés possédant un pouvoir hydrolysant plus faible que les acides minéraux, peuvent à ce titre être employés avantageusement pour ces transformations; en outre, les éthers auxquels ils donnent souvent naissance, possèdent parfois des propriétés fort intéressantes.

¹ C. D. Eckman, brevet anglais 8.331, 1901.

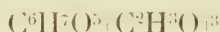
² Will, *Chemische industrie*, p. 1029, brevet allemand n° 119.265, 1901.

Parmi les procédés qui utilisent leur action, on peut citer :

Le procédé FRIEDRICH FOL, mentionné plus haut qui s'applique aussi aux acide organiques (tartrique, oxalique) solides.

Le procédé de M. FRITZ PREGL, qui depuis quelques années est très employé dans l'industrie, pour la fabrication des produits connus sous le nom de « Féculoses », et qui repose sur l'action de l'acide acétique cristallisable¹.

En effet, si l'on chauffe de l'amidon avec de l'acide acétique glacial, on obtient de l'amidon soluble ainsi que des quantités assez élevées de dérivés bi- et tri- acétylés.



En 1901, PREGL avait constaté que l'acétylation se produisait beaucoup plus rapidement lorsqu'on ajoutait de petites quantités d'acide sulfurique concentré à l'acide acétique cristallisable². Or, récemment, la Société FRIEDRICH BAYER et C^o prit un brevet sur la préparation de l'amidon soluble. Ce nouveau procédé, qui offre l'avantage d'opérer à froid, utilise aussi l'action de petites quantités d'acide azotique comme adjuvant de l'acide acétique³ (amidon 500 p., acide acétique anhydre 250 p., acide azotique 7,5 p.). La présence d'un acide minéral, sulfurique ou azotique, permet donc d'obtenir à basse température une acétylation beaucoup plus parfaite. On croit que le produit de transformation de l'amidon serait un dérivé acétylé, soluble dans l'eau chaude vers 70 degrés. Ce produit est connu dans le commerce sous le nom de « féculosé ». La « féculose »,

¹ *Liebigs und Kopp's Ann.*, p. 881, 1901.

² *Central Blatt*, p. 182, 1902, brevet américain n° 941.158.

³ Fr. Bayer et C^o, brevet allemand n° 200.145 (By); *Wien. Akadem. Berichte*, t. CX, p. 881.

dont la fabrication fut l'objet d'un autre brevet anglais pris en 1902¹, possède des propriétés intéressantes pour l'apprêt des textiles, entre autres, celle d'aviver certaines couleurs fixées sur fibre; mais ce produit n'est et ne demeurera toujours qu'un succédané de la gélatine et des gommes végétales, mais non de l'amidon lui-même, car son pouvoir chargeant est de beaucoup inférieur à celui de l'empois ordinaire.

Nous citerons en terminant le dérivé formique de l'amidon, obtenu de la même façon que le dérivé acétylé, mais ce dernier corps, dont l'instabilité dès 40 degrés et l'acidité constante restreignent notablement les applications, ne semble pas devoir devenir un produit industriel.

III. — Actions des oxydants.

On a constaté que l'amidon, au contact des oxydants, se transformait en sa forme isomérique soluble. Le mécanisme de cette réaction n'est pas encore connu, mais les produits d'oxydation obtenus soit par l'action du chlorure de chaux, soit par l'action de l'acide azotique et de l'acide nitreux, qui ont été caractérisés comme étant de l'acide formique et de l'acide oxalique, permettent de supposer que, dans les oxydations ménagées utilisées dans la fabrication commerciale des amidons solubles, ce sont ces acides qui, à faible dose, provoqueraient cette transformation.

Les oxydants employés dans ce but sont les suivants :

a) *Oxydants gazeux*. — Le chlore, dont l'action à froid ou à chaud sur la matière amylacée fait l'objet d'un brevet de M. KINDSCHER² (1901-1905¹), ainsi que d'un brevet pris

¹ John Traquair, *Moniteur scientifique*, p. 605, 1910.

² Kindscher, Brevet allemand n° 149.588, addition n° 168.980, 1901; *Zeitschrift angewandte Chemie*, p. 935, 1905.

en 1907 par la Société WOTHERSPOON¹, est très employé dans l'industrie des amidons solubles. On fait généralement agir le chlore à froid sur l'amidon sec, puis on porte ensuite vers 100 degrés jusqu'à transformation désirée.

L'ozone a été aussi préconisé pour la transformation de l'amidon en amidon soluble, dextrines et leiogomme², dans les mêmes conditions d'expérience.

b) *Oxydants aqueux*. — Persels-Peroxydes : Les persels, agissant comme oxydants de la matière amylacée, la transforment en produits solubles, dès la température ordinaire. Les persels employés à cet effet sont les suivants :

Les *perborates* alcalins (réagissant en solution à 40 degrés C pendant une heure)³, les *percarbonates* et les *persulfates*³.

Les additions récentes aux brevets susnommés montrent que le milieu alcalin pour les persulfates⁴, ainsi que la présence de petites quantités de chlorure d'aluminium $Al^3 Cl^6$ (1 p. 100), et de perchlorure de fer, pour les persels en général, favorisent la réaction d'une façon très sensible⁵.

A titre d'exemple de ce genre de préparations, nous mentionnerons et décrirons succinctement le procédé au persulfate tel qu'il a été breveté par la *Société du Trust chimique de Lyon* (1902).

On abandonne 100 kilogrammes d'amidon pendant dix heures au contact de 150 kilogrammes d'eau froide contenant 3 à 4 pour 100 (du poids de l'amidon employé) de persulfate alcalin.

Le persulfate d'ammoniaque employé comme oxydant agirait de la façon suivante :

¹ Brevet allemand n° 182.558, *Zeit. angew. Chem.*, p. 1780, 1907.

² Brevet allemand n° 199.753, *Central Blatt*, t. II, p. 551, 1908.

³ Wagner, p. 300, 1902.

⁴ Brevet de la Société du Trust Chimique, n° 134.301.

⁵ Emile Flick (Coln), brevet allemand n° 217.336.

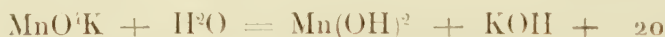


Après réaction, le mélange est filtré, lavé, puis décoloré et le produit purifié ainsi obtenu est séché à douce chaleur.

Le *permanganate* de potassium, employé en solution à 2 pour 100, à raison de 130 parties pour 100 parties de fécule, réagit sur la matière amylacée vers 45 degrés (en milieu neutre ou alcalin) en la transformant en amidon soluble. La réaction est complète au bout de douze heures de contact¹.

Les *hypochlorites*, tout comme le chlore lui-même, sont utilisés dans le même but et l'amidon soluble préparé par ce procédé porte le nom de *Vosgeline*².

Nous devons encore citer le procédé du Dr O. N. WITT et de SIEMENSHALSKE³ qui utilise l'action simultanée des oxydants et du chlore naissant sur l'amidon brut. L'amidon est délayé dans l'eau, à laquelle on ajoute une solution de permanganate. Par suite de l'oxydation produite sur la matière amylacée, le permanganate de potassium est réduit :



et il se précipite du bioxyde de manganèse qui reste intimement mélangé à l'amidon. On traite alors par une solution diluée d'acide chlorhydrique qui, réagissant sur le bioxyde de manganèse précipité, donne lieu à la formation de chlore naissant :

¹ Wagner, p. 223, 1904, brevet allemand n° 156.148 (Otto Bredl) *Berichte*, t. VIII, p. 1020; *Zeit. für angew. Chem.*, p. 349, 1905; *Chemische Industrie* (Witt), p. 704, 1904.

² *Chemische Industrie*, p. 68, 1909.

³ Brevet allemand n° 88.447 I..



C'est ce chlore naissant qui agirait surtout comme solubilisant énergétique d'« amylopectine ».

Nous ne rappellerons pas ici l'action de l'acide azotique jouant le rôle d'oxydant; nous avons vu plus haut son rôle solubilisant, exposé dans le chapitre réservé aux acides; nous indiquerons seulement pour terminer l'action de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée, à froid, n'a aucune action sensible sur l'amidon, mais à chaud, en solution acide ou alcaline, elle le transforme en ses dérivés solubles avec production de glucose (C. WUBSTER)¹.

IV. — Action des agents diastasiques.

Les diastases, employées comme agents de solubilisation et de saccharification de l'amidon, sont connues de très vieille date. Dès 1882, après les travaux de RÉAUMUR et de l'abbé SPALANZANI, sur la digestion artificielle, DUBRUNFAULT, reprenant une expérience de KIRCHOFF faite en 1814, parvint à saccharifier de la fécule à l'aide d'orge germée et d'eau. Depuis lors, nombreux furent les savants qui s'occupèrent de la constitution de la diastase et de sa séparation. MITSCHERLICH, PERSOZ, PAYEN, travaillèrent sur cette question et, plus récemment encore, SACHS, GREEN, BROWN, MORIS, DUCLAUX, FRÉMY, BOUCHARDAT, BOURQUELOT, EFFRONT, GABRIEL BERTRAND, etc., s'occupèrent en général des diastases réagissant sur les hydrates de carbone et de l'*amylase*

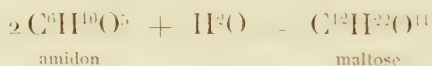
¹ *Liebigs und Kopp's Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie*, p. 2063, 1889; *id.*, p. 2467, 1892 (Asboth).

(extraite du malt) en particulier. Il serait trop long de rapporter ici les nombreuses expériences qui furent faites sur ce sujet et ce serait d'autre part sortir du cadre de cette étude que de s'étendre longuement sur le rôle important des diastases dans la vie végétale et animale. Nous nous contenterons donc de citer l'action de la *maltase* ou *amylase*, comme agent solubilisant de l'amidon, et de montrer sa valeur réelle dans la préparation des amidons solubles.

I. Théorie sur l'action de l'amylase.

Nous donnerons brièvement un exposé de la théorie généralement admise sur l'action de l'amylase, pour permettre de comprendre plus aisément le but que nous nous sommes proposé dans nos expériences sur les diastases.

La diastase (*amylase*) a la propriété de liquéfier l'amidon porté préalablement à l'état d'empois et de le transformer en dextrines, bientôt transformées à leur tour en maltose. Cette transformation de l'amidon en maltose, qui peut être exprimée et synthétisée par l'équation suivante :



et qui se réduirait, comme on le voit, à une hydrolyse de la molécule d'amidon, n'est pas aussi simple qu'on le croirait. L'action de l'amylase est des plus complexes et les produits différents d'hydrolyse incomplète ou dextrines ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$) qui se forment au cours de la réaction en sont une preuve indiscutable. BROWN et HÉRON, sont parvenus à constater la production de neuf dextrines différentes, colorables ou non par l'iode.

Parmi les nombreuses théories qui furent émises à ce sujet, il convient de citer celles de M. DUCLAUX, généralement admise à l'heure actuelle. DUCLAUX admet que deux diastases fonctionnent à la fois dans l'amylase ou extrait de malt.

La première diastase, ou *amylase* proprement dite, aurait la propriété de liquéfier l'empois d'amidon et de l'amener au stade dextrine, sans étendre plus loin son action.

La seconde, ou *dextrinase*, n'agirait, au contraire, que sur les dextrines et les transformerait en maltose.

D'après certains auteurs, il existerait même une troisième diastase ou *glucose*, qui transformerait une certaine quantité de maltose en glucose.

L'activité des deux premières diastases, nommées par DUCLAUX *amylase* et *dextrinase*, et actuellement connues sous le nom de *dextrinase* et *sucrase*, serait fonction de deux facteurs principaux :

- 1° L'influence du milieu ;
- 2° L'influence des températures.

1° INFLUENCE DU MILIEU

On a constaté, en effet, que la maltose formée en cours de réaction modifiait sensiblement l'activité diastasique, en agissant comme un agent paralysant d'autant plus puissant que la quantité de ce sucre est plus grande.

Enfin l'introduction de substances étrangères dans le milieu réactionnel paralyse ou excite l'activité de l'amylase.

Les acides favorisent en général l'action de la diastase et augmentent le pouvoir saccharifiant aux dépens du pouvoir liquéfiant.

Les alcalis sont, au contraire, des paralysants à très faibles

doses, d'après M. DUGGAU, 20 milligrammes de soude caustique réduisent le pouvoir de l'amylase de 26 pour 100.

Quant aux sels, on admet que les sels acides se comportent comme des acides, les sels alcalins comme des alcalis, les sels neutres agissant soit comme paralysants, soit comme activants. M. EFFRONT, dans son ouvrage sur les *Enzymes*¹, a étudié l'action de nombreux sels minéraux et substances organiques sur l'amylase; nous ne pouvons donner ici le résultat détaillé de toutes ses expériences, il suffit de se reporter à l'ouvrage cité plus haut et de consulter les résultats fort intéressants qui y sont donnés. D'après M. BOUCHARDAT, les antiseptiques tels que l'éther, les essences, la créosote et le cyanure de mercure n'entraveraient pas la saccharification; le chlorure de calcium à la dose de 1 pour 100, le bichlorure de mercure à la dose de 1 pour 1.000 ainsi que les sels de plomb, de zinc, de fer et l'alun, paralyseraient au contraire l'action diastasique².

2° INFLUENCE DES TEMPÉRATURES

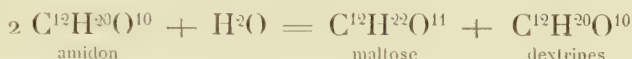
L'activité des diastases en général et de l'amylase, en particulier, dépend essentiellement de la température à laquelle s'effectue leur action. M. SULLIVAN (1872), MOEKER, BROWN et HÉRON ont établi des équations qui, pour des températures déterminées, fixent les rapports qui existent entre la production de dextrines et la production de maltose. Nous ne reproduirons pas ici ces équations, qui, d'ailleurs, pour la plupart ne concordent pas entre elles. La difficulté de séparation quantitative des dextrines qui ne

¹ *Les Enzymes* (Effront), p. 141; *les Diastases et leurs applications*, p. 103-106 (Pozzi-Escot).

² *Les Diastases et leurs applications*, p. 104 (Pozzi-Escot).

sont pas précipitables par l'alcool, conduit forcément à des résultats peu précis. Des expériences de ces auteurs, nous retiendrons seulement que l'équilibre entre la production de dextrines et la production de maltose oscille entre 64 et 65 degrés, et qu'au-dessus et au-dessous de cette température la proportion de dextrines ou de maltose croît ou décroît suivant les équations que nous allons exposer.

Appelons a la molécule d'amidon, d la molécule de dextrines, e la molécule d'eau, m la molécule de maltose, et prenons pour base l'équation de MUSCULUS exprimant la saccharification :



nous aurons :

Au-dessous de 60 degrés :

$$10 a + 8 e = 8 m + 2 d \text{ (BROWN et HÉRON)}$$

à 63 degrés :

$$6 a + 4 e = 4 m + 2 d \text{ (SULLIVAN)}$$

à 64 degrés :

$$6 a + 3 e = 3 m + 3 d$$

à 75 degrés :

$$10 a + 3 e = 3 m + 7 d \text{ (BROWN et HÉRON)}$$

à 100 degrés, l'amylase serait totalement détruite, mais dès 80 degrés elle ne donnerait plus de maltose (POTTEVIN), et la stérilisation serait complète (BROWN et HÉRON).

Ces résultats montrent donc bien les rôles distincts de la dextrinase et de la sucrase aux différentes températures.

II. — Applications de l'Amylase à la préparation des amidons solubles.

Guidée par les résultats fournis par l'expérience, l'industrie utilise l'extrait de malt dans les conditions suivantes :

A un empois porté quelques minutes à 100 degrés, puis refroidi vers 65 degrés, on ajoute de petites quantités d'extrait de malt et l'on maintient ainsi la masse vers 70 degrés jusqu'à liquéfaction désirée. Ce point étant obtenu, on porte rapidement le mélange à 100 degrés, pour tuer l'amylase.

D'après le résumé des propriétés de l'amylase que nous venons de faire plus haut, on comprend aisément combien la sensibilité de cette diastase offre de difficultés de manipulations au point de vue industriel. L'emploi de l'extrait de malt qui, vu son pouvoir liquéfiant très énergique (par suite de la quantité considérable de dextrines auxquelles il donne naissance), avait été fort préconisé pendant un certain temps pour la préparation des amidons solubles, a été quelque peu délaissé au cours de ces dernières années.

En effet, le produit obtenu par ce procédé, produit qui contient, à côté de petites quantités d'amidon soluble, de fortes proportions de dextrines et de maltose, répond d'une façon très imparfaite aux exigences industrielles. Si l'extrait de malt est avantageux en brasserie, en sucrerie et dans le désencollage des tissus apprêtés à l'amidon, en raison des quantités minimales de réactifs qu'exige le procédé qui l'utilise, tel qu'il est employé actuellement et avec les précautions délicates qu'il nécessite, il ne peut se classer parmi les procédés pratiques réellement intéressants.

V. — Action des alcalis.

Procédé à la soude et à la potasse. — Au contact d'une solution alcaline à 2 pour 100, l'amidon se transforme à froid en un empois épais et transparent ; si l'on chauffe cette gelée alcaline pendant deux heures, on obtient alors une solution d'amidon soluble claire comme de l'eau. En neutralisant avec précaution, la liqueur reste claire quelques jours, puis l'amidon se dépose et la liqueur se trouble. Par chauffage, on obtient de nouveau une solution limpide. Au cours de cette réaction, il se produit vraisemblablement des dérivés potassiques ou sodiques de l'amidon.

Enfin, on peut obtenir à partir de l'amidon un produit soluble très collant, qui peut être considéré comme un succédané de la gomme arabique, car il ne serait qu'un mélange de deux substances : l'une assez semblable à la gomme, l'autre voisine des dextrines.

D'après le brevet allemand qui a été pris sur cette préparation ¹, on traiterait tout d'abord l'amidon, extrait du son et des déchets de grains, à l'ébullition avec de l'ammoniaque, puis on ajouterait au résidu quatre fois son poids d'eau et 5 pour 100 de chaux caustique, et l'on soumettrait alors le mélange à une température de 100 degrés pendant quatre heures, après quoi l'on précipiterait par l'alcool.

VI. — Action des sels.

En 1856, BECHAMP trouva que le chlorure de zinc en solution transformait l'amidon en un produit liquide dès la tem-

¹ *Fabrication de la dextrine*, p. 173 (Fritsch); brevet allemand n° 132.777, 1901.

pérature ordinaire et que cette liquéfaction s'accroissait encore par chauffage. Plus tard, en 1861, FLÜCKLIGER préconisa l'emploi de chlorure de calcium, et KAPSCH, peu de temps après, découvrit que tous les sels haloïdes possédaient cette action liquéfiante. Depuis lors, on trouva que cette propriété s'étendait aussi à l'azotate de calcium, au chlorure de magnésium, aux sulfo-cyanure et tartrate de potassium, ainsi qu'à l'acétate de sodium (MEUSEL). Ces sels s'emploient généralement en solution à 30 pour 100.

Les procédés basés sur ces réactions conviennent surtout dans la préparation des apprêts pour coton, lin et tissus mélangés, mais sont particulièrement dangereux pour la soie, dont la sensibilité est trop grande vis-à-vis de ces réactifs.

VII. — Action d'agents divers.

Parmi les procédés qui utilisent les réactifs que nous n'avons pu classer dans les catégories précitées, nous devons encore parler du procédé de ZULKOWSKY¹ qui repose sur l'action de la glycérine (2 pour 100 du poids d'amidon) sur la matière amylacée vers 170-190 degrés.

Enfin, pour terminer, nous citerons : l'action de l'aniline à chaud sur l'amidon étudiée par HUGO SCHUFF², la saponification des éthers de l'amidon par les alcalis, la réduction du dérivé dinitré par le chlorure ferreux (BECHAMP) et l'action de la formaldéhyde sur l'amidon à 100-115 degrés, avec formation d'une combinaison soluble signalée par le Dr GLASSEN³.

Tels sont les procédés connus jusqu'à ce jour pour la pré-

¹ *Berichte*, t. XIII, p. 1395, 1880; *Monatsheft für Chemie*, p. 1420, 1905.

² *Berichte*, t. IV, p. 908.

³ *Central Blatt*, 99, t. I, p. 160, 1896; brevet allemand n° 99.378.

paration des amidons solubles. Cette étude succincte nous a permis de montrer comment se comporte la matière amylacée vis-à-vis des différents réactifs chimiques et à quel point se trouvait actuellement la question des amidons solubles. Dans le chapitre suivant, nous indiquerons quel a été le but de nos recherches nouvelles et quels sont les points particuliers qui ont fixé notre attention.

CHAPITRE II

BUT ET PLAN DES RECHERCHES

Les procédés industriels de fabrication des amidons solubles que nous avons exposés plus haut, parmi les différents modes de préparation ou expériences de laboratoire, ont tous plus ou moins le gros inconvénient de donner lieu à la formation de sucres (glucose, maltose, isomaltose, ainsi que de dextrines avancées en dépolymérisation (*Achroo-dextrines*) qui, jouissant de propriétés adhésives bien inférieures à celles de l'empois naturel, constituent une perte absolue en tant que matière inutilisable et diminuent d'autant le rendement pratique de la fabrication.

A l'heure actuelle, l'industrie des apprêts, qui utilise de grandes quantités de matière amylacée, vise non seulement (surtout en ce qui concerne les tissus de soie à donner au textile un « toucher » déterminé, mais encore à le charger plus ou moins fortement. Or, l'empois d'amidon ordinaire, qui n'a jamais été modifié par l'addition de produits étrangers, se prête très bien à la charge des tissus, jusqu'à une concentration de 20 pour 100, mais, au-dessus de cette concentration, sa viscosité et son empatement sont tels qu'il devient pratiquement inutilisable. L'amidon ainsi employé a un pouvoir « couvrant » très élevé, mais ne pénètre pas ou peu la fibre. On obtient alors un apprêt de

« surface » et non un apprêt « de profondeur » ; d'où multiples inconvénients : ternissage, empâtement des fils dans les tissus mousselines de belles qualités (80-100 dents), enfin affaiblissement de l'intensité des couleurs fixées sur la fibre.

Les amidons solubles au contraire, que l'on trouve dans le commerce et qui sont employés comme succédanés de la colle, donnent, à des concentrations de 30 à 40 pour 100, des solutions parfaitement fluides et limpides qui pénètrent mieux la fibre en profondeur. Leur application rapide et plus régulière offre donc un avantage marqué sur l'amidon ordinaire mais l'on constate alors que leur pouvoir chargeant à concentration égale, est de beaucoup inférieur à celui de l'empois ordinaire. Maintes fois nous avons remarqué que, pour certains amidons solubles, le pouvoir chargeant était inférieur de 20 et 30 pour 100 et même quelquefois plus à celui de l'empois ordinaire. En outre, les apprêts à base d'amidon soluble présentent en général un aspect brillant (qui rappelle celui des apprêts à la colle), ce qui constitue une infériorité manifeste en comparaison de l'aspect mat et recherché des apprêts à l'amidon naturel.

Cette infériorité du pouvoir chargeant, cet aspect brillant ainsi que l'altérabilité d'un grand nombre de produits vendus dans le commerce sous le nom d'amidons solubles (en particulier la vogeline) résument les griefs que formulent en général les industriels qui les emploient.

Tous ces inconvénients semblent devoir être attribués à une hydrolyse trop avancée, à une dépolymérisation trop grande de la matière amylacée : en résumé, l'amidon soluble actuel est trop loin de l'amidon naturel et trop près de la dextrine.

Le but des recherches que nous allons exposer sera donc de viser à la suppression de ces défauts en s'efforçant de

préparer des produits solubles nouveaux, de désagrégation moins profonde, qui constituent, en un mot, le stade intermédiaire entre l'amidon soluble actuel et l'amidon ordinaire et répondent aux desiderata de l'industrie des apprêts.

A cet effet, comme agents d'hydrolyse de la matière amylicée, nous avons expérimenté, parmi les réactifs non encore employés à cet usage, des corps de pouvoir hydrolysant modéré et nous avons cherché d'autre part à diminuer l'action dépolymérisante trop brutale de quelques agents connus, tels que les diastases, en fixant les conditions qui semblent favoriser la production des dextrines et des sucres : sous-produits dont nous avons signalé plus haut l'inutilité, voire même le rôle nuisible.

Enfin, en post-scriptum à cette étude, nous exposerons quelques vues sur les principes constitutifs de l'amidon, *amylose et amylopectine*, ainsi que des expériences sur les phénomènes de rétrogradation.

Dans l'exposé de nos recherches nous adopterons le plan qui suit.

Nous étudierons successivement l'action :

- 1° *Des agents minéraux ;*
- 2° *Des agents organiques ;*
- 3° *Des agents diastasiques.*

Nous exposerons les indications précieuses que l'on peut tirer de l'apparition et de l'intensité des colorations fournies par les solutions d'iode, comme un nouveau procédé d'investigation sur la teneur relative en dextrines des différents empois soumis à l'analyse.

1° Nous mentionnerons de nouvelles observations concernant la rétrogradation des empois

2° Nous donnerons un exposé de confirmation des proprié-

tés de l'amylose et de l'amylopectine, ainsi qu'une théorie sur la formation de ces deux principes constitutifs de la matière amylacée.

I. — ACTION DES AGENTS MINÉRAUX

Nous diviserons comme suit l'étude de ces réactifs sur la matière amylacée :

- a) *Action du brome ;*
- b) *Action de l'acide fluorhydrique ;*
- c) *Action de l'acide chlorhydrique concentré ;*
- d) *Action de l'acide phosphorique dilué.*

a) **Action du brome.**

Le brome, dont l'action fut essayée, en présence d'oxyde d'argent, par HEBERMAN en 1874¹, au point de vue des produits d'oxydation de l'« amyllum » ou amylose, ne fut l'objet d'aucune recherche comme agent solubilisant de la matière amylacée. Cet halogène, dont le pouvoir oxydant pouvait avoir quelque analogie avec celui qu'exercent le chlore et autres oxydants (persels et peroxydes) sur la matière amylacée, ne semble avoir à froid aucune action sur l'amidon.

C'est ainsi qu'ayant fait réagir sur un empois à 5 pour 100 (200 gr.), 20 grammes d'eau de brome saturée vers 17-18 degrés pendant trente-six heures, nous n'avons constaté aucune transformation sensible nettement

¹ *Central Blatt*, p. 374, 1874.

caractérisée tant au point de vue de l'oxydation de l'amidon (aucune trace d'acide oxalique) qu'au point de vue de sa liquéfaction ou solubilisation à chaud.

Dans un autre essai, nous avons alors soumis une solution d'amidon à 2 pour 100, additionnée de 20 grammes d'eau de brome saturée, à une température de 60-65 degrés, en tube scellé, pendant cinq heures : après ce laps de temps, l'amidon n'a pas changé d'aspect, et sa coloration qui, en présence de brome à froid, est jaune vif, est devenue plus intense.

Après filtration, la liqueur obtenue parfaitement claire est soumise à l'ébullition pour chasser le brome, puis additionnée d'eau de chaux en excès afin de déceler la présence d'acide oxalique. Le résultat est négatif : aucun louche ne se produit. Nous avons donc pu conclure à l'absence de phénomènes d'oxydation avancée. D'autre part, un essai ultérieur fait avec la liqueur de Fehling sur une portion du filtrat, nous a permis de constater qu'il ne s'était formé aucun sucre réducteur.

La coloration à l'iode que fournissait cette liqueur n'ayant pas varié avec le type primitif, il semblait donc que le brome eût été sans action sur la matière amylacée. En réalité, une légère solubilisation s'était opérée, car une portion du filtrat mentionné plus haut, additionnée de deux volumes d'alcool à 93 degrés, donnait lieu à la formation d'un précipité d'amidon solubilisé pendant la réaction. Ce précipité que nous recueillîmes sur filtre sous forme d'une poudre très blanche, se dissolvait facilement dans l'eau froide en donnant une solution absolument limpide qui, au contact de quelques gouttes de solution d'iode, se colorait en bleu pur, sans donner lieu postérieurement à aucune précipitation de flocons d'iodure d'amidon. Quant à l'amidon

resté sur filtre, il donnait un empois plus fluide que l'amidon ordinaire non traité et semblait rétrograder plus lentement que ce dernier.

Quoi qu'il en soit, les quantités d'amidon soluble fournies par l'action du brome sont trop faibles pour qu'il soit intéressant d'étudier plus avant l'action du brome comme solubilisant. Il est néanmoins permis de supposer que la faible solubilisation constatée plus haut est probablement due à un phénomène d'oxydation incomplète de la matière amylacée.

b) Action de l'acide fluorhydrique.

L'acide fluorhydrique, qui est un des agents les plus puissants d'hydrolyse que l'on connaisse, semblait tout indiqué pour l'obtention d'amidon soluble. Son rôle important dans l'hydrolyse des corps très résistants, tels que les matières albuminoïdes, faisait prévoir combien énergique serait son action sur les hydrates de carbone. Nos expériences ont d'ailleurs pleinement confirmé ces prévisions.

Les essais que nous avons effectués à froid sur l'amidon cru ou sur l'amidon cuit (c'est-à-dire à l'état d'empois) avec des solutions à 3-5 pour 100 d'acide fluorhydrique après vingt-quatre heures de contact n'ont pas donné des résultats très caractéristiques. Nous avons seulement constaté, en ce qui concerne l'empois, que celui-ci, sans se solubiliser à chaud après neutralisation préalable, donnait néanmoins un produit un peu moins consistant que l'empois ordinaire, cette modification pouvant être attribuée soit à un commencement de liquéfaction, soit à une transformation de l'état colloïdal de la solution par suite de l'introduction d'un acide. Quoi qu'il en soit, ces résultats n'étaient pas suffisam-

ment probants, et, d'autre part, l'emploi d'acide fluorhydrique à des concentrations plus fortes présentait, au point de vue industriel, de trop sérieux inconvénients pour que l'on pût continuer dans ces conditions l'étude de l'action de l'acide fluorhydrique.

Cet acide réagissant à chaud sur l'empois d'amidon donna des résultats tout à fait caractéristiques. L'empois d'amidon formé à l'aide d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, d'une concentration de 1 à 2 pour 100, se liquéfiait en effet très rapidement dès 90 degrés et les quantités considérables de glucose formées qui oscillaient entre 6 et 11 pour 100 du poids d'amidon employé, suivant la rapidité avec laquelle on avait opéré, indiquaient suffisamment la violence de la réaction et montraient que, dans ces conditions de concentration, la liquéfaction trop énergique de la matière amylacée ne répondait plus aux exigences industrielles.

A la suite d'essais répétés, nous sommes parvenus cependant, par affaiblissement progressif des concentrations en acide, à rendre, d'une part, l'hydrolyse moins brutale et à obtenir, d'autre part, un produit qui, malgré sa liquéfaction assez prononcée, possède un pouvoir adhésif suffisant.

Voici quelles sont les conditions requises pour mener à bien cette opération :

On délaye dans l'eau l'amidon cru, en quantités variant de 1 à 30 pour 100 du poids d'eau, suivant la concentration que l'on désire ; puis on chauffe progressivement le mélange vers 45 degrés et d'une façon plus précise jusqu'au début de la formation d'empois (température qui varie, ainsi que nous l'avons vu, suivant l'origine de l'amidon). A ce moment, on ajoute à la masse une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, dont la teneur doit être telle, qu'elle corresponde environ à 2 grammes pour 1.000 du poids d'eau employée

pour la préparation de l'empois. En agitant constamment, on porte rapidement le mélange à 100 degrés, température à laquelle on le maintient jusqu'à liquéfaction désirée; l'empois se présente alors sous forme d'un produit très fluide, faisant goutte à l'agitateur et possédant une blancheur parfaite.

Un essai effectué à partir de 1 kilogramme d'amidon délayé dans 4 kilogrammes d'eau et additionné d'acide fluorhydrique dans la proportion de 2 pour 1.000, a donné à l'analyse, après liquéfaction, les résultats suivants en glucose :

Pourcentage en glucose formée, évalué }
sur le poids d'amidon employé . . } = 0 gr. 425 o/o

Nous sommes donc parvenus à réduire la quantité de glucose formée de 11 pour 100 à 425 milligrammes pour 100, c'est-à-dire à des quantités sensiblement négligeables. Comme on le voit par ce résultat d'analyse, la formation de glucose, dans la liquéfaction de l'amidon par l'acide fluorhydrique, est fonction de la concentration de cet acide. L'empois liquide obtenu par ce procédé se colore en bleu pur à l'iode et par refroidissement rétrograde moins vite que l'empois ordinaire.

APPLICATION. — Dans le but de connaître le pouvoir chargeant et les propriétés adhésives de ce nouvel amidon, nous avons effectué des essais d'apprêts comparatifs, à l'amidon ordinaire et à la vogeline sur de la mousseline de soie, dans des conditions de température et de pression de rouleaux absolument identiques.

Voici quels ont été les résultats obtenus :

DÉSIGNATION	CONCENTRATION de l'apprêt	NOMBRE de passes	QUALITÉ du tissu	ASPECT et toucher	CHARGE obtenue
Amidon ordinaire .	20 o/o	2	100 dents	inapplicable.	
Vosgeline .	20 o/o	2	100 —	) brillant, toucher craquant . . .	27,20/o
Amidon soluble pré- paré . .	20 o/o	2	100 —		
				{ toucher-mat rap- pelant l'amidon.	

Ces résultats montrent bien la supériorité de cet amidon soluble sur la vogeline, car, outre qu'il ne donne lieu à aucun empâtement du tissu comme l'amidon aurait des tendances à le faire sur la mousseline de 100 dents, il donne un pouvoir chargeant bien supérieur à celui de la vogeline et conserve au tissu apprêté un aspect mat assez recherché.

Nous donnerons encore quelques chiffres pour montrer les avantages qu'offre cet amidon soluble en tant que pouvoir chargeant :

DÉSIGNATION	CONCENTRATION de l'apprêt	NOMBRE de passes	QUALITÉ du tissu	CHARGE obtenue
Vosgeline	30 o/o	2	75 dents	31,1 o/o
Amidon soluble pré- paré.	20 o/o	2	75 —	40 o/o

Tous ces résultats semblent donc bien prouver que la transformation subie par la matière amylicée s'est bornée à une faible hydrolyse, donnant naissance à un produit intermédiaire entre l'amidon soluble commercial (vogeline) et l'amidon ordinaire.

c) Action de l'acide chlorhydrique concentré.

Nous avons vu, au début de cette étude, dans l'historique de la question des amidons solubles, que l'emploi d'acide

chlorhydrique dilué faisait déjà l'objet de brevets spéciaux. Mais l'action de cet acide dilué ne va pas sans quelques sérieux inconvénients, entre autres, d'une part, la production de notables quantités de glucose et de dextrines, et, d'autre part, le temps relativement long que nécessite l'opération.

Dans les essais suivants, nous nous sommes proposé de réduire, si possible, la production de ces corps, en utilisant l'action rapide de l'acide concentré.

En effet, si l'on verse par petites portions de l'amidon commercial ordinaire dans de l'acide chlorhydrique concentré (densité = 1,17), on constate que celui-ci s'y dissout totalement. La solution ainsi rapidement obtenue est visqueuse et parfaitement claire ; elle donne à l'iode la coloration bleu pur caractéristique et ne semble contenir au début aucune trace de sucres ou dextrines réductrices (cela, si l'on a eu soin d'opérer rapidement).

Mais si l'on abandonne cette solution à elle-même, on constate qu'au bout de dix minutes environ, la coloration fournie par l'iode vire au bleu violet, ce qui coïncide avec l'apparition de l'amyloextrine.

Vingt minutes plus tard, apparaît l'érythroextrine, avec formation simultanée de glucose, dont la quantité désormais ira toujours croissante.

Après deux heures, on constate que l'iode ne donne plus aucune coloration, mais l'alcool précipite une substance parfaitement blanche, très soluble dans l'eau froide, substance qui correspond vraisemblablement à l'*Achrooextrine*.

Enfin, cinq heures après, on n'obtient plus aucune précipitation par l'alcool fort (8 vol.) ; tout s'est transformé en glucose et la solution ne contient plus que des traces de

dextrines avancées en dépolymérisation, non précipitables par l'alcool.

Or, si l'on arrête cette transformation progressive à son premier stade et que l'on précipite l'amidon sitôt après dissolution par l'alcool fort (2 vol.), on obtient alors une précipitation de petits flocons blancs. Ces flocons, lavés rapidement à l'alcool et à l'éther jusqu'à élimination totale de l'acide chlorhydrique, constituent une poudre blanche, soluble en partie dans l'eau froide en donnant une solution qui, à très faible teneur, se trouve claire et limpide, mais qui, à raison de 1 gr. 3 à 1 gr. 5 pour 100, constitue un liquide légèrement opalin à froid.

Chauffée vers 60-65 degrés, cette solution devient absolument limpide ; on obtient d'ailleurs le même résultat en l'additionnant de traces d'alcali. En présence d'iode, la liqueur se colore en bleu pur intense, ce qui indique bien que la transformation provoquée par l'acide concentré n'a pas atteint le stade dextrines.

Le pouvoir rotatoire de la solution de cet amidon soluble, additionnée de traces d'alcali pour faciliter la solubilité, nous a donné le résultat suivant :

$$\alpha_D = + 44^\circ \text{ degrés.}$$

Ce pouvoir rotatoire, évidemment très faible en comparaison de ceux des amidons solubles qui atteignent en général $\alpha_D = + 200$ degrés et quelquefois plus, ainsi que certains faits constatés par nous, nous ont conduit à considérer le produit obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'amidon, non pas simplement comme de l'amidon ordinaire mais bien comme un dérivé et vraisemblablement comme un éther chlorhydrique de ce corps.

Voici d'ailleurs les faits sur lesquels se base notre hypothèse.

La solution du produit préparé par la méthode indiquée plus haut et dans lequel on a éliminé la totalité de l'acide chlorhydrique par lavages successifs et méthodiques à l'alcool et à l'éther, est parfaitement neutre au tournesol ; mais, soumise à l'ébullition pendant quelques minutes, elle ne tarde pas à prendre une réaction légèrement acide, en même temps qu'elle donne un léger louche en présence de nitrate d'argent. On constate qu'il y a eu élimination d'acide chlorhydrique et que le produit obtenu précédemment correspond sans doute à un dérivé chlorhydrique de l'amidon qui, au contact de l'eau à l'ébullition, subit un commencement de dissociation. Cette dissociation est d'ailleurs beaucoup plus rapide en présence d'acides dilués (acide nitrique) ou d'alcalis ammoniacque, potasse, soude diluées) ; elle met en liberté, d'une part, l'acide auparavant combiné et, d'autre part, un amidon déjà partiellement soluble à froid dans l'eau, très soluble en présence de petites quantités d'alcali, enfin complètement soluble dans l'eau à 40-50 degrés. La solution de ce corps ainsi séparé n'a aucune tendance à la rétrogradation, à l'opposé des solutions d'amidons commerciaux.

Un essai comparatif montre cette divergence de propriétés :

Solution A.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eau, 150 centimètres cubes.} \\ \text{Amidon soluble commercial} \\ \text{= 0 gr. 1.} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{Ces deux solu-} \\ \text{tions sont por-} \\ \text{tées 2 minutes} \\ \text{à 100 degrés.} \end{array} \right\}$
Solution B.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eau, 150 centimètres cubes.} \\ \text{Amidon soluble préparé} \\ \text{= 0 gr. 1.} \end{array} \right.$	

Après trois heures de repos, la solution A manifeste déjà des tendances marquées à la rétrogradation tandis que la

solution B n'a pas changé d'aspect. Après trente-six heures, la solution B est toujours aussi limpide tandis que la solution A n'accuse pas une rétrogradation plus avancée.

Ce dérivé de l'amidon soluble semble être d'ailleurs totalement différent par ses propriétés des autres dérivés connus jusqu'à présent : dérivés nitrés, acétylés et acéto-chlorés. Ce corps, en effet, se dissocie très facilement dans l'eau à l'ébullition.

Chauffé à sec à 195 degrés, il jaunit fortement, et à 245 degrés, il fond en écumant et en se décomposant.

Dès 110-115 degrés, nous avons constaté qu'il se transformait en érythrodextrine que nous avons caractérisée par son dérivé triacétylé :

Corps blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, fondant vers 154-155 degrés et donnant par saponification aux alcalis une solution limpide se colorant en rouge violet par l'iode. On peut attribuer cette transformation soit à une autodépolymérisation, soit à une hydrolyse provoquée par l'acide chlorhydrique mis en liberté par dissociation sous l'influence de la chaleur.

Telles sont les propriétés de ce corps. Nous avons constaté que l'amidon soluble obtenu dans ces conditions avait presque totalement perdu la propriété d'épaissir au contact de l'eau bouillante. Cet inconvénient, qui le rend impropre aux apprêts industriels, doit être attribué à une dépolymérisation trop brutale de la matière amylacée.

Bien que l'utilisation et l'application d'un tel produit soit actuellement difficile à préciser, nous avons tenu à signaler sa préparation qui permet d'obtenir d'une façon simple et rapide des éthers de l'amidon soluble ainsi que des diverses dextrines qui en dérivent. Par ce mode préparatoire on peut en effet préparer, dans un état de blancheur parfaite, toutes

les dextrines ou leurs dérivés, depuis l'amylo-dextrine jusqu'aux achroodextrines.

Nous avons préparé nous-même quelques-uns de ces dérivés : ils se présentent en général sous forme de poudres blanches, très fines, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool fort et donnant à l'iode la coloration qui les caractérise. En terminant ce qui est relatif à ces corps, nous signalerons encore quelques expériences que nous avons effectuées dans le but de savoir si ces dérivés de l'amidon soluble et des dextrines étaient sensibles à l'action des diastases, et en particulier de la maltase.

A cet effet, nous avons soumis une solution du dérivé de l'amidon soluble (dérivé 0 gr. 5, eau distillée, 100 grammes) aux deux essais suivants, après avoir fractionné la solution ainsi formée en deux liqueurs égales (50 centimètres cubes).

1° Dans la liqueur I nous avons ajouté 5 centimètres cubes d'une solution de *diastapor* (extrait de malt) à 2 pour 100, et nous avons laissé le mélange réagir ainsi à 20 degrés pendant deux heures, en vérifiant toute les quinze minutes la neutralité du milieu.

2° A la liqueur II nous avons ajouté de même 5 centimètres cubes de liqueur diastasique après avoir porté le mélange quelques minutes à 56 degrés pour favoriser la solubilité du dérivé chlorhydrique de l'amidon) et l'avoir neutralisé très exactement par une solution de carbonate de soude à 2 pour 1.000⁴ : ce léger chauffage ayant provoqué un commencement très faible de dissociation qui, libérant de l'acide chlorhydrique, pouvait influencer l'activité diastasique).

Ces précautions étant prises, nous avons laissé réagir la

⁴ 3 gouttes.

maltase durant une heure et demie sur la solution maintenue à 35-40 degrés, en veillant toujours très exactement à la neutralité du milieu.

Ceci fait, nous avons dosé par la méthode de FEHLING la maltase formée dans les deux solutions, en tenant compte du pouvoir réducteur de la maltase ajoutée¹.

Voici quels sont les résultats qui furent trouvés, résultats qui correspondent à la quantité de maltase trouvée dans 50 centimètres cubes de chacune des solutions I et II :

DÉSIGNATION	MALTOSE FORMÉE	COLORATION de la liqueur à l'iode
—	—	—
Liqueur I	o	bleu pur
Liqueur II	o gr. 0987	jaune roux

La liqueur II additionnée de 9 volumes d'alcool à 93 degrés ne donne qu'un louche très léger de dextrines précipitées.

Ces résultats indiquent donc bien que ces dérivés de l'amidon offrent une sensibilité assez grande à l'action de la diastase dès 40 degrés et que le fait d'avoir saturé les fonctions alcooliques de l'amidon n'a pas entravé l'action hydrolysante de la maltase. Cette expérience étant acquise, on peut prévoir combien il serait intéressant d'étudier l'action des diastases sur les éthers de l'amidon en général et sur ce dernier dérivé en particulier, et de déterminer dans quelles conditions exactes se produit l'hydrolyse diastatique.

Deux cas en effet peuvent se présenter :

Dans l'un, l'hydrolyse produite par la maltase sur la matière amylacée pourrait provoquer aussi la scission du radical acide et de la molécule d'amidon.

¹ Le pouvoir réducteur total a été évalué en maltose.

Dans l'autre, au contraire, l'hydrolyse, portant sur le corps de la molécule et non sur les radicaux éthérisés, conserverait à certains produits de transformation, c'est-à-dire aux dextrines, le radical qui saturait primitivement les fonctions alcooliques de la molécule d'amidon.

Quoi qu'il en soit, nous ne pouvons nous étendre davantage sur ces recherches purement théoriques qui sortent du cadre de notre étude : nous avons seulement tenu à signaler ces faits dont l'explication, encore hypothétique, mérite d'être éclaircie.

d) Action de l'acide phosphorique.

Le phosphore semble jouer un rôle considérable dans la composition de la matière amylacée. D'après M. FOUARD¹, un échantillon d'amidon qui aurait donné à l'analyse 1 gr. 24 pour 100 de cendres ne révélerait pas moins de 1 gr. 117 pour 100 d'acide phosphorique. Que ce phosphore soit à l'état de dérivé phosphoré ou de combinaisons organiques phosphorées, il n'en reste pas moins vrai, toujours d'après l'auteur, que ce phosphore possède simultanément les propriétés caractéristiques de ses composés, vis-à-vis du méthylorange et de l'hélianthine.

On admet, d'autre part, que les propriétés colloïdales de la matière amylacée seraient influencées par cet élément : car, si l'on en croit l'expérience², l'introduction de phosphates mono- et bi-sodiques dans un empois ordinaire ne va pas sans modifier notablement les propriétés physiques de cet empois.

Les expériences que nous avons effectuées dans le but

¹ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXLIV, p. 501.

² *Central Blatt*, t. II, p. 646, 1904.

d'obtenir la liquéfaction de l'amidon par l'acide phosphorique sont tout à fait concluantes.

En effet, si l'on porte vers 75-80 degrés un empois de composition suivante :

Eau.	100 grammes.
Amidon	12 gr. 5
Acide phosphorique. . .	0 gr. 3
(d = 1,43)	

on constate qu'il subit dès cette température un commencement de liquéfaction et qu'après un quart d'heure de chauffage poussé vers 90-100 degrés, l'empois est devenu suffisamment fluide pour faire goutte à l'agitateur, jusqu'à une température de 55-60 degrés. Par refroidissement complet, il se prend en une masse gélatineuse complètement soluble dans une solution de soude à 1 pour 100.

Il ne donne lieu, en outre, et c'est là le côté intéressant de cette réaction, à aucune réduction sensible de la liqueur de Fehling; en d'autres termes, la quantité de glucose ou de dextrines réductrices, produite en cours de réaction, peut être considérée comme à peu près nulle.

La coloration fournie par l'iode, en présence de l'amidon ainsi préparé, varie du bleu pur au bleu légèrement violacé, suivant la rapidité avec laquelle on a conduit l'opération : car il n'est point douteux que l'action prolongée de l'acide phosphorique sur l'empois d'amidon vers 90-100 degrés ne conduise à une hydrolyse plus avancée de la matière amy-lacée. Néanmoins, en déterminant exactement les conditions de température et de temps strictement nécessaires, nous sommes parvenu à transformer et à liquéfier l'empois ordinaire sans constater la production de glucose.

Les viscosités comparatives que nous avons déterminées

sur un empois ordinaire, sur un empois traité par la diastase et sur un empois soumis à l'action de l'acide phosphorique montrent combien énergique est l'action de cet acide sur la matière amylacée et comment elle est proportionnelle à la durée de contact ¹.

DÉSIGNATION	VISCOSITÉS	COLORATION A L'IODE
I. Empois ordinaire	2'29"	bleu pur
II. Empois traité par l'acide phosphorique :		
a) 5 minutes à 100 degrés . . .	56"	bleu pur
b) 20 — — . . .	50"	bleu violet
c) 25 — — . . .	46"	violet
III. Empois traité par la diastase pendant un quart d'heure à 73 degrés. .	40"	jaune roux
IV. Eau.	35"	

Dans le tableau ci-dessus, on voit que la fluidité croît d'une façon tout à fait irrégulière si l'on compare l'écart obtenu pour vingt minutes avec celui obtenu pour cinq minutes de contact. Cela peut s'expliquer par la sensibilité plus grande au réactif de l'empois déjà fortement désagrégé. Quoi qu'il en soit, les différences notables constatées pour ces différents échantillons montrent très clairement l'action énergétique de l'acide phosphorique.

L'empois, obtenu par le procédé indiqué plus haut et maintenu vers 60 degrés, se présente sous forme d'une solution parfaitement fluide, dont l'opacité légère disparaît par addition de faibles quantités de soude. L'alcalinité a sans doute pour effet de modifier l'état colloïdal de la solution, car, d'après REYCHLER ², les amidons solubles absorbent les bases avec une grande facilité.

¹ Ces chiffres expriment le temps nécessaire à l'écoulement de 50 centimètres cubes d'empois dans des conditions identiques de concentration et de température.

² *Central Blatt*, p. 2140, 1909; *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, t. XXIII.

Si l'on précipite alors cette solution alcaline par l'alcool fort (2 vol.) et que l'on recueille le précipité sur filtre, on constate que celui-ci, même après neutralisation par l'alcool légèrement acétique, se dissout en petites quantités dans l'eau froide et en grandes quantités, si l'amidon, fraîchement précipité, possède encore une réaction faiblement alcaline. Dans les deux cas, la solution obtenue est limpide, mais, bien qu'elle paraisse plus parfaite, soit à l'œil nu, soit au microscope, qu'une solution d'amidon soluble commercial, les expériences de dialyse que nous avons effectuées sur cette dernière ont été absolument négatives¹.

L'amidon, malgré sa transformation, a toujours gardé ses propriétés de corps colloïdal qui, bien que modifiées et atténuées, ne font de sa solution qu'une fausse solution, donnant toujours à l'iode la coloration bleue caractéristique mais ne donnant par repos prolongé aucune précipitation de flocons d'iode d'amidon.

En ce qui concerne la solubilité de cet amidon soluble, nous avons constaté que le produit fraîchement précipité par l'alcool en solution acide accusait une solubilité à froid, bien inférieure à celle du produit précipité en solution alcaline, d'où nous avons conclu que la soude et les alcalis en général agissaient profondément sur l'amidon transformé par l'acide phosphorique, et, tandis que dans le premier cas on obtient un amidon peu soluble à froid et soluble seulement vers 70-75 degrés, dans le second cas, au contraire, on obtient un amidon qui, déjà nettement soluble froid, l'est totalement vers 50 degrés.

A vrai dire, la préparation de ce produit ou plus exactement sa séparation par l'alcool ne réussit pas toujours;

¹ Nous avons employé pour ces expériences les tubes de Carl Schleicher et Schull, n° 579.

bien que, par addition d'alcool, il se forme, dans tous les cas, un précipité d'amidon soluble à froid, la proportion de ce précipité peut varier de notable façon, cette anomalie semblant dépendre de conditions assez obscures que nous n'avons pu nettement déterminer malgré de nombreuses expériences.

Nous nous contenterons donc de donner les conditions qui permettent d'obtenir le plus souvent de bons résultats. En général, la précipitation par l'alcool ne doit pas s'effectuer sur une solution trop concentrée, la concentration de 10 pour 100 nous paraît être maxima. En outre, il est préférable, à notre avis, de verser l'alcool par petites portions dans la solution d'amidon en ayant soin d'agiter vigoureusement le liquide après chaque addition. 3 volumes d'alcool à 93 degrés sont nécessaires pour 1 volume de solution et la température des liquides réagissant ne doit pas dépasser 30-35 degrés.

Une bonne précipitation se manifeste par une prise en masse d'une gelée opaque, peu consistante. Même dans le cas d'une mauvaise précipitation, il y a gélification partielle (la gelée proprement dite constituant l'amidon soluble à froid) mais la majeure partie de la masse est alors formée de grumeaux consistants qui représentent l'amidon soluble vers 70 degrés.

Le précipité, obtenu dans les conditions décrites plus haut, doit être rapidement lavé à l'alcool fort jusqu'à élimination totale des dernières traces d'alcali, puis à l'éther, et enfin séché dans le vide sulfurique; toutes ces précautions ont pour but d'éliminer le plus parfaitement possible l'eau que contient le produit et qui, par des phénomènes de rétrogradation auxquels sa présence donne lieu, compromet fatalement le résultat de l'opération.

L'amidon ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre très fine, très blanche, ne réduisant pas la liqueur de Fehling et possédant les solubilités décrites plus haut.

Nous avons constaté que par congélation d'une solution faiblement alcaline de cet amidon on obtenait entre 0 et + 1 degré un magma semi-cristallin jouissant des propriétés de l'amidon.

Enfin pour terminer les caractéristiques de ce corps, une solution à 2 pour 100 du produit, préparé en milieu sodique, nous a donné le pouvoir rotatoire suivant :

$$\alpha_D = + 1^{\circ}20$$

(pour une longueur de tube de 50 millimètres).

A ce sujet nous devons faire remarquer que la présence d'alcali modifie d'une façon sensible les pouvoirs rotatoires¹. Cet amidon, malgré les faits exposés plus haut, ne peut être considéré comme de l'« amylose » et cela pour deux raisons :

1° Nous avons pu obtenir une précipitation totale de cet amidon alors que l'amylose ne constitue que 80-90 pour 100 de la matière amylacée.

2° L'amidon provenant d'une mauvaise précipitation, retraité de nouveau, peut donner lieu à une précipitation complète et parfaite de l'amidon le plus soluble.

Les anomalies que nous avons constatées au cours des précipitations semblent à notre avis relever de phénomènes de transformations physiques encore méconnus, auxquels sont soumises la plupart des solutions colloïdales.

Les deux dérivés acétylés, que nous avons préparés à partir de cet amidon soluble et que nous avons séparés par différence de solubilité, se présentent sous forme de poudres

¹ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXLVIII, p. 502.

blanches, insolubles dans l'eau, mais différemment solubles dans l'alcool froid et enfin très solubles dans l'alcool chaud.

Pour une acétylation de deux heures et demie à 120 degrés, les produits obtenus offrent les caractères suivants :

Le premier dérivé acétylé qui se trouve le plus soluble dans l'alcool froid noircit dès 200 degrés et fond en se décomposant vers 270-273 degrés.

Le second dérivé noircit vers 225 degrés et fond en se décomposant et en écumant vers 274-280 degrés. Ce dernier, par ses températures de noircissement et de décomposition, correspondrait sensiblement à un dérivé tri-acétylé déjà connu¹.

On peut admettre que le premier dérivé acétylé dont nous avons parlé est, soit un dérivé moins acétylé du même produit, soit un dérivé tri-acétylé mais de condensation moléculaire différente et très probablement inférieure, comme SCHUTZENBERGER le pense au sujet des dérivés acétylés de l'amidon en général².

La saponification à chaud de ces corps par la potasse nous a donné dans les deux cas des solutions parfaitement limpides donnant à l'iode une coloration bleu pur.

Application du produit dans l'industrie.

La facilité et la rapidité de la transformation de l'empois par l'acide phosphorique permettent à l'industrie de préparer le produit au moment même de son utilisation, sans chercher à l'isoler de sa solution.

Les essais que nous avons effectués de cette façon nous

¹ *Central Blatt*, t. I, p. 182, 1902.

² *Central Blatt*, n° 68, p. 814.

ont donné d'excellents résultats, soit au point de vue de la qualité de l'amidon soluble et de son application, soit au point de vue de l'apprêt obtenu. Nous signalerons quelques-uns de nos résultats :

DÉSIGNATION	CONCENTRATION de l'empois	QUALITÉ du tissu	CHARGE obtenue	QUALITÉ DE L'APPRÊT	
				toucher	aspect
Vosgeline . .	30 0/0	75 d.	31,1 0/0	craquant peu garni	brillant
Amidon solu- ble préparé.	30 0/0	75 d.	59,7 0/0	garni	mat
Amidon solu- ble préparé.	25 0/0	75 d.	53,9 0/0	garni	mat

Nous donnerons encore quelques expériences comparatives faites sur un tissu mousseline noir (70 dents) au point de vue du pouvoir chargeant et de la conservation de la nuance.

DÉSIGNATION	CONCENTRATION de l'empois	QUALITÉ du tissu	CHARGE	COULEUR	ASPECT TOUCHER
Amidon ordinaire.	20 0/0	70 d.	48 0/0	{ noir- gris	garniture superficielle
Amidon soluble préparé . . .	20 0/0	70 d.	31,2 0/0	{ noir- mat	garniture profonde
Vosgeline . . .	20 0/0	70 d.	16,3 0/0	{ noir- brillant	garniture plus faible

Les résultats que nous venons de mentionner montrent d'une façon péremptoire la supériorité de l'amidon soluble, préparé par l'acide phosphorique, sur la vogeline, prise comme type des amidons solubles commerciaux actuels.

Tant au point de vue de la charge que de l'aspect et du toucher, les tissus apprêtés à la vogeline offrent une infériorité visible. D'autre part, si l'on compare les résultats obtenus avec l'amidon ordinaire et avec l'amidon soluble préparé, on constate que ce dernier, sans atteindre, il est

vrai, le pouvoir chargeant de l'amidon naturel (ce qui était à prévoir vu son commencement de dépolymérisation) présente néanmoins sur le premier l'avantage sérieux de donner au tissu, non pas une garniture superficielle, mais une garniture de profondeur (en d'autres termes, de donner un apprêt plus « nourri »); en outre, sans grisailier la couleur du textile, il lui conserve sensiblement son intensité première.

II. — ACTION DES AGENTS ORGANIQUES

Nous étudierons successivement l'action de :

- 1^o Bitartrate de potassium;
- 2^o Bioxalate de potassium;
- 3^o Dérivés sulfoniques, aromatiques.
 - a) Acide benzène sulfonique;
 - b) — naphtalène sulfonique β ;
 - c) — sulfanilique.

L'action de l'acide tartrique qui, d'après l'exposé fait dans notre bibliographie, fut déjà l'objet de quelques recherches, présente quelques inconvénients au point de vue industriel. En effet, l'énergie trop grande avec laquelle cet acide réagit sur la matière amylacée, provoque une liquéfaction trop avancée de l'amidon, en même temps qu'elle donne lieu à une production assez grande de sucres et dextrines; on constate dès 100 degrés un commencement de décomposition dont les sous-produits altèrent et jaunissent l'empois préparé à l'aide de cet acide.

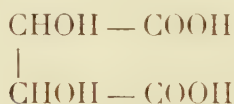
Notre but a donc été de rechercher un produit dérivé de l'acide tartrique, offrant d'une part des propriétés réaction-

nelles moins énergiques, et, d'autre part, une stabilité plus grande à sa température d'applications. Le bitartrate de potassium nous parut répondre à ces conditions.

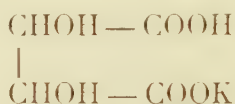
Il était en effet à prévoir que l'on pouvait aisément diminuer l'activité de l'acide tartrique en bloquant par saturation l'une des deux fonctions (—COOH dont la présence constitue la cause prépondérante du pouvoir hydrolysant.

1° Bitartrate de Potassium.

Acide tartrique :



bitartrate de potassium :



L'expérience a confirmé notre façon de voir : le bitartrate de potassium en effet, dont la rapidité de réaction est de beaucoup inférieure à celle de l'acide dont il dérive, ne présente aucun des inconvénients que nous venons de mentionner.

Malgré la diminution du pouvoir hydrolysant provoquée par la saturation de l'un des groupements acides, le bitartrate, en faible quantité, solubilise encore l'empois et le transforme d'une façon très marquée, sans donner lieu à la formation de sucres ou dextrines réductrices. C'est ainsi qu'un empois à 7 pour 100 additionné de 1 décigramme pour 100 de bitartrate de potassium donne un liquide encore très fluide vers 70-80 degrés, alors qu'un essai, fait parallèlement sur un empois d'amidon ordinaire de même concentration, et porté à la même température pendant un temps rigoureusement égal, accuse déjà une gélification très accen-

tuée. Le produit obtenu par ce procédé rappelle, par son aspect, les colles industrielles mais possède un pouvoir collant extraordinairement élevé.

Cet amidon dont l'emploi dans l'apprêt des tissus et l'encollage du papier peut être d'une application précieuse, possède un pouvoir chargeant très élevé, dû à son pouvoir adhésif exceptionnel.

A notre avis, de tous les amidons solubles que nous avons préparés, celui-ci semble le moins avancé en dépolymérisation. Il donne à l'iode la coloration bleu pur caractéristique et ne donne lieu à aucun phénomène de réduction en présence de la liqueur de Fehling. Par dessiccation à l'air, il se présente sous forme de masse compacte semi-transparente, rappelant les colles industrielles.

APPLICATION. — Les essais d'application de cet amidon, que nous avons effectués sur de la mousseline soie, nous ont donné des résultats qui confirment en tout point nos prévisions sur la qualité du produit.

A un empois à 15 pour 100 d'amidon sec nous avons ajouté 5 pour 100 de bitartrate de potassium et nous avons porté quelques minutes à 100 degrés. La masse s'est fluidifiée lentement pour donner finalement un empois liquide mais visqueux, d'un pouvoir collant très élevé. Nous comparerons les résultats obtenus avec ceux que donnent la vogeline et autres amidons solubles industriels.

DÉSIGNATION	CONCENTRATION de l'empois	QUALITÉ du tissu	CHARGE obtenue	TOUCHER	ASPECT
Amidon soluble préparé. . .	15 o/o	70 dents	48,6 o/o	garni	mat
Vogeline. . .	30 o/o	75 —	31 o/o	craquant	brillant

Comme on peut le constater par les chiffres donnés ci-

dessus, cet amidon transformé à un pouvoir chargeant supérieur de plus de 75 pour 100 à celui de la vogeline. Il offre en outre l'avantage de donner au tissu un aspect mat, un toucher garni et de ne point empâter le fil comme la vogeline et les colles auraient des tendances à le faire, pour de fortes concentrations.

2° Bioxalate de Potassium.

Les remarques que nous avons faites sur le bitartrate peuvent se répéter pour le bioxalate, mais, pour ce dernier, malgré l'affaiblissement du pouvoir hydrolysant obtenu par la saturation de l'un des groupements (-COOH).



les propriétés fluidifiantes sont encore plus accusées que pour le bitartrate.

C'est ainsi qu'un empois à 12 pour 100 porté à l'ébullition et additionné de 0,1 gr. de bioxalate donne une masse liquide faisant goutte à l'agitateur et conservant sa fluidité jusqu'à 40 degrés.

Cet empois rétrograde d'ailleurs beaucoup plus difficilement qu'un empois ordinaire de même concentration.

DÉSIGNATION	TEMPS NÉCESSAIRE A LA PRISE TOTALE en gelée de l'empois
—	—
Empois ordinaire à 12 o/o	trois quart d'heure
Empois à 12 o/o + 0 gr. 3 o/o de bioxalate	2 heures

L'amidon ainsi obtenu est soluble dans les solutions faibles de soude et de potasse. Séché dans le vide sulfurique, pendant quarante-huit heures, il se présente sous forme de

lamelles minces qui, pulvérisées et traitées par l'eau bouillante, se solubilisent en une liqueur légèrement opaline, laissant comme résidu insoluble des petits sacs incolores ne donnant plus aucune coloration à l'iode (amylopectine).

Il est à constater que le bioxalate, tout en agissant comme solubilisant énergique, conserve à l'empois, pour une liquéfaction déjà avancée, un pouvoir adhésif considérable. Quant à la production de dextrines et de sucres (isomaltose)¹, qui est très notable dans l'action de l'acide oxalique sur l'amidon et relativement beaucoup plus forte pour ce dernier acide que pour l'acide tartrique (à cause de la teneur plus élevée en groupements COOH, proportionnellement au poids moléculaire) elle est sensiblement nulle, ainsi que nous avons pu le constater dans nos expériences.

L'empois, ainsi obtenu, ne réduit pas la liqueur de Fehling ; la coloration qu'il donne à l'iode varie du bleu pur au bleu légèrement violacé, suivant l'action plus ou moins prolongée du bioxalate sur l'amidon.

APPLICATION. — La préparation de cet amidon soluble, au point de vue de son application sur les textiles, exige une quantité de bioxalate de potassium variant de 1 à 2 pour 100 du poids d'amidon sec employé.

Voici les résultats obtenus avec un empois préparé dans les conditions signalées plus haut :

DÉSIGNATION	CONCENTRATION	QUALITÉ DU TISSU	CHARGE	ASPECT
Amidon préparé .	25 o/o	70 dents	37,2 o/o	»
— — .	25 o/o	100 d. double	50,7 o/o	»

Ces résultats correspondent à un empois dont on a poussé à fond la liquéfaction.

¹ *Berichte*, t. XXVIII, p. 1522 à 1531.

L'emploi de cet amidon soluble dans les tissus mousse-
lines de belles qualités (80-100 d.) s'impose de suite par sa
blancheur parfaite, et la facilité et la propreté avec lesquelles
il s'applique sur la fibre.

3° Dérivés sulfonés.

Nous nous sommes proposé d'étudier quelle pouvait être
l'action des dérivés sulfoniques sur la matière amylacée,
tant au point de vue de sa solubilisation que du degré de
dépolymérisation que l'on pouvait atteindre à l'aide de ces
réactifs.

Nos expériences ont porté seulement sur quelques dérivés
sulfonés de la série aromatique, ceux de la série grasse,
tels que l'acide sulforicinique, offrant, dès la température
ordinaire, une instabilité telle qu'il eût été impossible de
séparer l'action du dérivé sulfoné lui-même de celle de
l'acide sulfurique libéré par décomposition partielle de ce
corps.

Dans la série aromatique nous avons étudié successive-
ment trois types de dérivés sulfonés :

- a) Acide benzène sulfonique ;
- b) — naphtalène sulfonique ;
- c) — sulfanilique.

a) ACIDE BENZÈNE SULFONIQUE

Des trois dérivés précédents, l'acide benzène sulfonique
semble être le plus énergique comme agent de dépolyméri-
sation de l'amidon. Toutefois l'action produite par cet acide
sur la matière amylacée n'est pas à comparer avec celle que
produirait l'acide sulfurique ou l'acide sulfureux, soit au

point de vue de la quantité de sucres et dextrines réductrices produites en cours de réaction (quantité qui, ainsi que nous l'avons constaté, est sensiblement nulle), soit au point de vue de l'aspect de l'empois transformé et des résultats obtenus dans son application.

Nous avons remarqué que, si l'on forme un empois avec une solution faible d'acide benzène sulfonique (acide benzène sulfonique 1 à 2 grammes pour 100 du poids de l'amidon sec employé), dès 75-80 degrés, l'empois qui, au début, était très pâteux, se fluidifie bientôt pour donner un liquide qui fait goutte à l'agitateur. L'amidon soluble ainsi formé ne réduit pas la liqueur de Fehling et donne à l'iode une coloration bleu pur très intense. Au point de vue purement physique, ce produit, bien que d'une fluidité parfaite, offre des qualités adhésives exceptionnelles et se prête très bien à l'application sur les textiles, même à des concentrations assez élevées.

APPLICATION. — Un empois à 25 pour 100, préparé avec la quantité de réactif indiquée plus haut, nous a donné des résultats de charge suivants :

DÉSIGNATION	CONCENTRATION	QUALITÉ DU TISSU	CHARGE	ASPECT
Amidon soluble préparé . .	25 o/o	70 dents	80,2 o/o	garni assez mat

Ainsi qu'on peut le constater, le pouvoir chargeant du produit ainsi transformé est énorme, mais, malgré la quantité de matière amylicée fixée sur le textile, l'apprêt obtenu est propre et ne manifeste aucun phénomène d'empâtement.

b) ACIDE NAPHTALÈNE SULFONIQUE β

L'acide naphthalène sulfonique, tout comme l'acide benzène sulfonique, mais avec une énergie et une rapidité quelque peu inférieures à celles de ce dernier acide, transforme l'amidon en sa forme soluble.

D'après les essais que nous avons faits sur le pouvoir de ce réactif, nous avons constaté que la quantité d'acide naphthalène sulfonique doit être portée de 3 à 5 pour 100 du poids d'amidon sec employé, pour obtenir une action régulière et rapide. La température de liquéfaction de l'empois oscille entre 75-80 degrés et le produit préparé ne diffère pas sensiblement, comme aspect, de celui obtenu par l'action de l'acide benzène sulfonique ; il paraîtrait toutefois d'un pouvoir adhésif quelque peu inférieur.

APPLICATION. — Nous avons appliqué l'empois préparé dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut, sur un tissu mousseline 70 dents.

DÉSIGNATION	CONCENTRATION	QUALITÉ DU TISSU	CHARGE OBTENUE
Amidon préparé. .	20 0/0	70 dents	62,7 0/0
Vosgeline	20 0/0	70 —	16,3 0/0

c) ACIDE SULFANILIQUE

Nous avons essayé l'action de cet acide sur la matière amylicée pour juger quelle serait l'influence des deux groupes SO^3H et $-\text{NH}^2$ fonctionnant dans le noyau aromatique, car nous avons vu, dans la bibliographie, que l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^2$ avait une certaine action sur la matière amylicée ; ce réactif pouvait donc être doublement intéressant par ces deux fonctions. Mais, comme il était à prévoir,

indépendamment du rôle que peut jouer le radical amine — NH^2 , la présence de ce groupement basique paralyse quelque peu l'activité du groupement acide — SOH . En effet, l'acide sulfanilique agit moins rapidement que les deux acides sulfonés précédents et la quantité de réactif nécessaire à la transformation de l'empois oscille entre 5 et 6 pour 100, au minimum, du poids d'amidon employé. Quant à la température de liquéfaction, elle est sensiblement semblable à celle de l'acide naphthalène sulfonique.

L'empois obtenu, bien que se liquéfiant plus lentement, rétrograde, semble-t-il, moins rapidement que ceux préparés par les acides précités.

APPLICATION. — Voici d'ailleurs quels sont les résultats que nous avons obtenus au point de vue d'application de ce produit dans les apprêts :

DÉSIGNATION	CONCENTRATION	QUALITÉ du tissu	CHARGE obtenue	ASPECT
Amidon préparé.	20 0/0	70 d.	52,9 0/0	Beaucoup de corps. Aspect peu brillant.

Il est à constater que ce produit assez coloré en lui-même ne pourrait convenir qu'à la préparation d'amidon soluble destiné aux tissus de couleurs sombres.

En résumé, malgré le prix actuel assez élevé de ces réactifs qui semble un obstacle à leur utilisation industrielle, il est intéressant de remarquer leur action comme agents solubilisants de la matière amylacée. Des expériences précitées on peut retenir, qu'indépendamment de l'influence que peut exercer sur l'amidon le noyau aromatique, l'action de ces acides sulfonés semble en général proportionnelle à leur teneur en radical — $\text{SO}^3 \text{H}$ vis-à-vis de leur poids moléculaire et que leur énergie se borne simplement à provoquer

une dépolymérisation moyenne, marquant le stade intermédiaire entre l'amidon soluble commercial et l'amidon ordinaire.

III. — ACTION DES AGENTS DIASTASIQUES ¹

Nous étudierons successivement l'action de :

- 1° La maltase ;
- 2° La ptyaline ;
- 3° La carubinase ;
- 4° Action combinée des diastases, émulsine et maltase, carubinase et maltase.

Parmi ces diastases, une seule surtout, la maltase a fait déjà l'objet d'études particulières au point de vue de la solubilisation des empois et de leur transformation en dextrines et sucres.

La ptyaline a été étudiée au point de vue de son rôle dans les phénomènes de la digestion ; quant à l'émulsine et à la carubinase associées à la maltase, elles n'ont fait encore l'objet d'aucune recherche, en ce qui concerne leur action sur la matière amylacée.

1° Maltase.

La maltase, qui a fait déjà l'objet de nombreuses expériences, dont nous avons donné un résumé très succinct dans notre historique du début et qui fut tout d'abord envisagée comme inutilisable pour la préparation des amidons solubles, par suite des connaissances trop res-

¹ Brown et Moris, Sullivan (1872); Pozzi-Escot, *les Diastases et leurs applications*, p. 115-111.

treintes que l'on possédait, à cette époque, sur la vie diastatique en général, fut l'objet de quelques applications industrielles, dès que l'on découvrit que son utilisation, à des températures déterminées, permettait de diminuer son action saccharifiante, tout en conservant dans certaines mesures son pouvoir liquéfiant. Nous ne rappellerons pas ici la théorie émise par DUCLAUX sur la composition de la maltase, le bref exposé que nous en avons donné dans notre bibliographie suffira à la compréhension des expériences que nous allons énumérer.

Notre but, dans cette étude, a été de compléter les recherches faites jusqu'ici sur l'influence du milieu, pour une maltase réagissant sur l'empois d'amidon ; pour les mener à bien et pour leur assurer une base sérieuse de comparaison, nous avons dû renouveler quelques expériences concernant l'influence des températures et du temps sur l'activité diastasique¹. Ces déterminations qui nous ont servi de point de repère et qui nous étaient absolument nécessaires pour l'interprétation exacte des faits que nous avons constatés dans le *modus vivendi* de la maltase (dont la composition et l'activité sont essentiellement variables suivant le mode préparatoire des fabriques qui la livrent) seront d'un aide précieux pour l'intelligence de l'exposé suivant.

Pour obvier à l'inconvénient d'opérer sur des diastases d'origines différentes et par suite de composition variable, tous les essais que nous avons effectués sur la diastase du malt ont été faits avec une maltase fournie par la *Deutsche Diamaltgesellschaft* de Munich, et connue sous le nom commercial de *Diastafor*.

¹ Pozzi-Escot, *les Diastases et leurs applications*, p. 115-119.

Nous donnerons une fois pour toutes la façon dont nous avons effectué nos essais dans l'action des diastases en général sur la matière amylacée.

Nous préparons tout d'abord, avec de l'eau distillée, un empois de concentration déterminée (2 p. 100) que l'on maintient quelques minutes à 100 degrés, pour arriver à un gonflement total et parfait des grains d'amidon. Ceci fait, on laisse refroidir la solution d'empois ainsi formée, jusqu'à 50 degrés, après quoi on la fractionne en liqueurs de 50 centimètres cubes que l'on place dans des vases de Bohême particuliers dont l'orifice est fermé par un bouchon à deux trous, destinés, l'un à l'évacuation des vapeurs émises par la solution au cours du chauffage, l'autre à l'introduction d'un thermomètre plongeant dans le liquide, dont il faut surveiller très exactement la température. On dispose alors ces récipients soit sur le couvercle d'un bain-marie bien réglé, soit, mieux encore, dans une chambre chaude à fermentations. Lorsque la température des liquides est en équilibre avec la température de la chambre que l'on a portée au degré voulu, on ajoute aux liqueurs 5 ou 10 centimètres cubes, suivant les cas, d'une solution de *diastase* à 2 pour 100, que l'on a pris soin de chauffer à la température actuelle de l'empois afin que l'addition d'un liquide froid ne détruise pas l'équilibre des températures. On maintient ainsi les vases de Bohême pendant le temps que l'on juge nécessaire. Après quoi, l'on porte rapidement et simultanément (si l'expérience porte sur plusieurs liquides) les liqueurs à 100 degrés, afin d'arrêter complètement l'action de la diastase par une destruction certaine de l'amylase. On ramène alors à 50 centimètres cubes le volume des solutions qui par chauffage avaient subi une légère évaporation et l'on dose dans chaque liqueur, par la méthode de Fehling,

le pouvoir réducteur du sucre et des dextrines formé, rapporté en maltose.

Ce sont ces résultats donnés pour 50 centimètres cubes que nous mentionnerons comme mesurant l'activité de la diastase dans les conditions auxquelles nous l'aurons soumise.

INFLUENCE DES TEMPÉRATURES

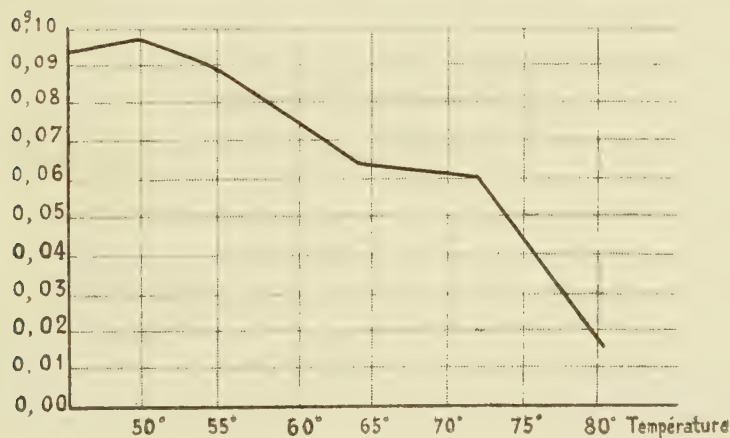
Afin d'évaluer quelles pouvaient être les variations d'activité de la maltase sur la matière amylacée entre 50 et 80 degrés pendant un quart d'heure de réaction, nous avons effectué les essais suivants :

Action de 5 centimètres cubes de liqueur diastasique.

TEMPS	TEMPÉRATURE	MALTOSE TROUVÉE	COLORATION à l'Iode
15 minutes . . .	+ 50°	0 gr. 0902	violet rouge
15 — . . .	55°	0 gr. 0898	—
15 — . . .	63-65°	0 gr. 0629	violet
15 — . . .	70-73°	0 gr. 0600	bleu violet
15 — . . .	75-80°	0 gr. 0178	bleu violacé

GRAPHIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS

Activité de la sucrase évaluée en maltose.



Le graphique et les résultats numériques exposés plus haut montrent bien que la température est un facteur important de l'activité diastasique et que, dès 50 degrés, point qui coïncide sensiblement avec la température optima de la sucrase, l'activité de la maltase diminue rapidement jusqu'à 63 degrés, manifeste ensuite un arrêt entre 63-75 degrés pour, enfin, accuser une chute importante entre 75-80 degrés. A cette dernière température, le pouvoir hydrolysant constaté est presque nul, mais le pouvoir liquéfiant, ainsi que nous allons le montrer par un essai de viscosité, n'est pas encore complètement paralysé.

Empois ordinaire sans diastase, 2 minutes 29 secondes.

Empois additionné de diastase et maintenu à 73-75 degrés pendant un quart d'heure, 40 secondes.

Ce fait tiendrait donc bien à prouver qu'entre 75 et 80 degrés la maltase subit une altération profonde qui, tout en conservant encore une assez grande énergie à la dextrinase, entraîne vraisemblablement la destruction, nous ne dirons pas totale, mais presque totale, de la sucrase (diastase hypothétique), qui, comme nous l'avons vu, d'après la théorie actuellement admise, transformerait les dextrines en maltose.

Influence du temps.

Action de 5 centimètres cubes de liqueur diastasique :

TEMPÉRATURE	TEMPS	MALTOSE TROUVÉ
55-56°	15 minutes	0 gr. 0898
55-56°	30 —	0 gr. 1083
55-56°	60 —	0 gr. 1415

Ces résultats montrent donc que l'activité de la maltase n'est pas proportionnelle au temps. Cela tient à l'influence

du milieu, car, d'après LINDET, la composition de la liqueur dont la teneur en produits d'hydrolyse, dextrines et surtout maltose, va sans cesse croissant au cours de la réaction, agirait profondément sur la maltase et paralyserait son énergie. Notre expérience confirme donc en tous points l'hypothèse de LINDET.

Influence du milieu.

Nous avons constaté que la maltase ou *diastase*, employée au cours de nos expériences, avait une réaction faiblement acide.

Sachant que l'activité de cette diastase pouvait être modifiée par l'acidité du milieu, nous avons recherché quelle pouvait être son influence, et, dans ce but, nous avons tout d'abord mesuré très exactement l'acidité de la maltase, que nous avons évaluée égale à 0 gr. 0018 de Na^2O pour 10 centimètres cubes de solution de diastase à 2 pour 100.

Ceci fait, nous avons alors neutralisé la solution diastase employée pour les essais suivants et avons comparé les résultats obtenus avec ceux correspondant à l'action d'une diastase non préalablement neutralisée.

TEMPS	NATURE DE LA DIASTASE	MALTOSE TROUVÉE	TEMPÉRATURE
15 minutes	. Diastase neutralisée	0 gr. 0952	65-68°
15 —	. Diastase acide	0 gr. 0607	65-68°
60 —	. { Diastase acidifiée 0 gr. 01 0/0 acide acétique }	0 gr. 0720	57-58°
60 —	. Diastase acide	0 gr. 1415	56-57°

D'après ces résultats, on constate que l'acidité de l'amylase paralyse nettement son pouvoir saccharifiant puisque, par neutralisation de la liqueur, la production de dextrines et sucres réducteurs augmente. Ce fait, qui, en apparence, contredit la façon de voir de KJELDAHL qui pense que les

acides favorisent en général à faible dose l'action de l'amylase, peut être néanmoins interprété d'une autre façon, en ce sens que la neutralisation de la liqueur diastasique pourrait provoquer la saturation d'un corps acide agissant comme antiferment.

Les essais effectués dans le but de savoir quelle pouvait être l'action de certaines substances sur la maltase, réagissant en présence d'amidon, nous ont conduit aux résultats ci-dessous :

Action de 5 centimètres cubes de diastase.

NATURE DE LA DIASTASE	TEMPS	TEMPÉRATURE	MALTOSE TROUVÉE
Diastase seule.	15 minutes	65°	0 gr. 0629
Diastase + alcool 0 gr. 30/0. . .	15 —	65°	0 gr. 0730
Diastase + acide phosphorique 0 gr. 05 0/0. . . .	15 —	65°	0 gr. 0095
Diastase + acide phosphorique 0 gr. 05 0/0. . . .	30 —	68-70°	0 gr. 0092
Diastase + acide sulfanilique 0 gr. 05 0/0. . . .	30 —	68-70°	0 gr. 0860

Ces chiffres montrent, d'une part, la sensibilité de la diastase à l'action de l'acide phosphorique et de l'acide sulfanilique (bien que pour ce dernier la réduction d'activité soit beaucoup moins accentuée), et, d'autre part, l'hyperactivité légère de la maltase au contact de faibles quantités d'alcool.

MM. CHITTENDER et ELY ayant constaté que la présence d'albumine augmentait l'activité diastasique et que la présence d'acide carbonique recréait pour ainsi dire le pouvoir hydrolysant de la pepsine antérieurement paralysé par l'alcali¹, nous avons fait réagir successivement la maltase en présence de ces deux éléments².

¹ Oppenheimer (*Die Fermente und ihre Einwirkung*), p. 104.

² A noter que le pouvoir réducteur de l'albumine a été déduit.

NATURE DE LA DIASTASE	TEMPS	TEMPÉRATURE	MALTOSE TROUVÉE
Diastase + 10 gouttes de solution saturée d'albumine . . .	60 minutes	57-58°	0 gr. 1806
Diastase sans albumine. . .	60 —	57-58°	0 gr. 0990

Quant à la diastase en présence d'acide carbonique sous la pression de 7 millimètres de mercure à 70-71 degrés pendant une heure et pour 10 centimètres cubes de liqueur diastasique, nous avons constaté que son action sur la matière amylacée est de 13 pour 100 plus élevée que celle qu'elle exerce sur un empois ordinaire dans des conditions de température et de temps rigoureusement semblables.

Comme on le voit, la présence d'albumine et d'acide carbonique, à l'instar de ce qui se produit pour la pepsine, provoque une hyperactivité de la maltase.

Si l'on considère maintenant la coloration fournie par l'iode pour ces différents essais, on constate les résultats suivants (ces déterminations colorimétriques sont faites d'après une nouvelle méthode sur laquelle nous reviendrons dans le chapitre suivant) :

Empois à 2 pour 100 additionné de 10 centimètres cubes de diastase.

NATURE DU MILIEU	TEMPÉRATURE	TEMPS	GOUTTES DE solution d'iode à 0 gr. 420 0/00	COLORATION
1° Empois + diastase + acide carbonique sous 7 mm. de pression	70-71°	60 minutes	8	violet rouge
2° Empois + diastase. . .	70-71°	60 —	4	violet

L'échantillon 1 présente donc une plus grande quantité de dextrines : résultat qui concorde avec le pouvoir réducteur plus élevé de 13 pour 100 de la solution.

D'autre part, les essais colorimétriques, effectués sur les solutions d'empois soumises à l'action maltase-albumine, nous ont conduit aux résultats suivants :

NATURE DU MILIEU	GOUTTES D'IODE	COLORATION	MALTOSE TROUVÉE
1° Empois + diastase			
+ albumine . . .	8	violet	0 gr. 1803
2° Empois + diastase.	8	violet clair	0 gr. 1395

L'échantillon 1, pour un pouvoir réducteur plus élevé, donne à l'iode une coloration plus foncée que l'échantillon 2. ce qui tendrait à prouver que la transformation des dextrines en sucre a été plus rapide ou que cette transformation s'est bornée surtout à produire des dextrines réductrices non colorables par l'iode (l'iode en solution aussi diluée ne pouvant se combiner à la totalité de l'amidon contenu dans l'empois).

Action de la Chlorophylle sur la diastase.

MM. DOURNES et BLUNT ont montré combien la sucrase était sensible à l'action de la lumière ; on sait d'autre part que les enzymes en général sont plus ou moins fragiles à l'action des radiations lumineuses et que très souvent dans les graines en voie de germination, l'apparition de chlorophylle coïncide avec une suractivité de l'enzyme ou diastase qu'elles contiennent. Nous avons donc fait réagir la diastase sur l'empois d'amidon en présence de chlorophylle.

Le premier essai concernait seulement l'action du spectre chlorophyllien, obtenu en entourant l'empois d'une solution de chlorophylle privée de carotène.

Le second essai concernait le contact direct de la chlorophylle et de la diastase (empois additionné de 5 gouttes de solution aqueuse et concentrée de chlorophylle).

Voici quels sont les résultats obtenus :

*Liqueur diastasique, 5 centimètres cubes.
Température, 55-56 degrés. Temps, une heure.*

MALTOSE FORMÉE	COLORATION A L'IODE	DEGRÉS DE TRANSPARENCE
I. 0 gr. 156	bleu violet	2,5
II. 0 gr. 147	violet rosé	1
¹ III. 0 gr. 1105	violet	2

(Ces coefficients de transparence sont établis en se basant sur le volume d'eau qu'il faut ajouter à 3 centimètres cubes d'empois, pour obtenir une transparence équivalente à celle de l'échantillon le mieux solubilisé II).

Comme on le voit, la chlorophylle, soit par l'influence de son spectre, soit par contact direct avec la maltase, possède une action assez prononcée sur l'activité diastasique et l'on constate que son spectre a une action solubilisante plus marquée, donnant lieu à une quantité plus élevée de dextrines ou sucres réducteurs peu ou pas colorables par l'iode. Ces faits n'ont d'ailleurs rien qui doive étonner, car, d'après GREEN, les diastases offrent en général une sensibilité variable aux différentes radiations spectrales.

INFLUENCE DE LA STÉRILISATION PARTIELLE DE LA MALTASE.

Les essais effectués à différentes températures ont montré que le pouvoir saccharifiant de la diastase, qui semble atteindre un maximum vers 50 degrés, diminue progressivement au fur et à mesure que la température s'élève. Il faudrait admettre, comme le pensent d'ailleurs certains auteurs et particulièrement DUCLAUX, que la maltase ne ren-

¹ Empois ordinaire sans addition de chlorophylle, ni spectre chlorophyllien.

ferme pas seulement une diastase unique mais qu'elle renferme au moins deux diastases, l'une saccharifiante (sucrase) l'autre solubilisante (dextrinase). La diastase saccharifiante aurait ses conditions de vie optima vers 50 degrés, alors que des températures plus hautes paralyseraient son action jusqu'à la détruire complètement. La diastase solubilisante serait encore active vers 75-80 degrés.

Pour voir quelle est l'action d'une diastase partiellement stérilisée par la chaleur, c'est-à-dire dans laquelle la sucrase est complètement paralysée, nous avons porté la diastase quelques minutes à 80-82 degrés avant de la faire réagir sur l'empois d'amidon. A cette température, d'après MM. BROWN et HÉRON, la stérilisation serait complète¹.

Or voici les résultats obtenus dans ces expériences :

CONDITIONS D'EXPÉRIENCE	MALTOSE TROUVÉE	COLORATION
Température 56-60° pendant 1 h.	0 gr. 0231	bleu
— 65° — 1/4 h.	0 gr. 0219	bleu

Ainsi qu'on le constate, la stérilisation à 80-90 degrés n'est pas complète, puisque la diastase réagit encore, faiblement il est vrai, mais d'une façon indiscutable, si l'on considère la différence de pouvoir saccharifiant, coïncidant avec les variations de température et de temps. Si nous reprenons alors l'hypothèse précédente d'après laquelle la sucrase, presque totalement annihilée par stérilisation, n'agit sur l'amidon que lorsque celui-ci arrive au stade dextrines, et d'après laquelle enfin la dextrinase emploierait uniquement son activité à transformer l'amidon en dextrines, sans agir plus avant, on doit penser, qu'en faisant réagir la maltase stérilisée sur une dextrine avancée (érythro-dextrines ou achroodextrines),

¹ *Ann. de chimie et de physique*, t. CXCIX, p. 242.

la transformation de cette substance en maltose doit être nulle.

Or, voici les résultats obtenus dans nos expériences avec une solution diastasique stérilisée pendant cinq minutes à 80-85 degrés et réagissant ensuite sur une solution de dextrine, à 3 pour 100 (donnant à l'iode une coloration jaune très faible) à la température de 70-75 degrés, pendant une heure. Nous avons pris à dessein cette température élevée pour annihiler les petites quantités de sucrase qui n'auraient pas été détruites par stérilisation. Nous avons donc placé la maltase dans les conditions les plus défavorables (selon la théorie précédemment émise) pour réagir sur la dextrine.

Expérience effectuée avec 15 centimètres cubes de liqueur diastasique.

ÉCHANTILLONS	MALTOSE TROUVÉE	VISCOSITÉ
Solution de dextrine + diastase. .	0 gr. 323	34 secondes
Solution de dextrine sans diastase.	0 gr. 249	37 —
Pouvoir réducteur de la diastase employée.	0 gr. 0095	
Transformation effectuée	0 gr. 0645	3 —

Ces résultats montrent donc bien que l'action de la dextrinase et de la sucrase ne sont pas aussi nettement séparées que l'on croirait, en d'autres termes, que la dextrinase agirait aussi en sucrase.

Si, d'autre part, on compare l'activité de la maltase partiellement stérilisée à 80 degrés : 1° Sur l'empois d'amidon brut ; 2° sur une dextrine peu avancée, telle que l'amylo-dextrine, on constate combien différents sont les résultats.

Les chiffres suivants se rapportent à l'action produite par 5 centimètres cubes de liqueur diastasique.

ÉCHANTILLONS	TEMPÉRATURE	TEMPS	MALTOSE TROUVÉE
1° Empois ordinaire . .	55-60°	1 h.	0 gr. 0231
2° Amylodextrine . . .	55-56°	—	0 gr. 0730
3° — . . .	70°	—	0 gr. 0670

On voit qu'entre les essais 2 et 3 la différence des quantités de maltose formée n'est pas aussi grande qu'elle devrait l'être pour l'écart des températures (se reporter aux résultats donnés p. 69 sur l'influence des températures); cela résulterait donc de la destruction presque totale de la sucrase qui, par sa sensibilité à la chaleur, serait la cause des variations que l'on constate avec une maltase non stérilisée.

Quant à la différence énorme qui existe entre les résultats des essais 1 et 2, elle est très facilement explicable : La dextrinase, en effet, qui n'a pas été détruite par la stérilisation, rencontre, en réagissant sur un empois d'amidon brut, beaucoup plus de résistance à son action qu'elle n'en éprouverait si elle réagissait sur l'amylodextrine, c'est-à-dire sur un empois d'amidon déjà solubilisé et partiellement transformé.

En résumé, s'il est vrai, que la dextrinase manifeste une activité maxima pour la désagrégation et la dépolymérisation de la matière amylacée en général et de l'amylopectine en particulier, et que, d'autre part, la sucrase ne manifesterait son activité d'une façon réellement énergique que sur des produits d'hydrolyse avancée tels que les dextrines, il n'en reste pas moins certain que les actions réciproques de ces deux diastases, loin d'être rigoureusement séparées, chevauchent pour ainsi dire l'une sur l'autre, en convergeant toutes deux à l'hydrolyse totale de la matière amylacée, c'est-à-dire à sa transformation en sucres.

La dextrinase et la sucrase agissent d'autant plus également et d'autant plus régulièrement que la température à laquelle s'effectue la transformation est plus éloignée, d'une part, de la température optima de la sucrase¹, d'autre part de la température minima de la dextrinase. Cette température à laquelle les deux activités diastasiques s'équilibraient sensiblement, est voisine de 60 degrés.

APPLICATION. — Après les expériences que nous avons énumérées plus haut il restait à savoir si des différences de transformation provoquée, d'une part, par la diastase non stérilisée et, d'autre part, par la diastase partiellement stérilisée à 80 degrés, l'on pouvait tirer de précieux avantages dans la préparation des apprêts.

Le tableau ci-dessous indique les résultats auxquels nous sommes parvenus avec un empois à 20 pour 100.

DÉSIGNATION	DURÉE de réaction	TEMPÉRATURE	QUALITÉ du tissu	CHARGE obtenue	ASPECT
Amidon + 5 o/o diastase.	5'	65-70°	70 d.	40 o/o	brillant
Amidon + diastase 5 o/o stérilisée 80°	10'	65-70°	70 d.	72,6 o/o	mat
Amidon + diastase 5 o/o stérilisée 80°	30'	65-70°	70 d.	59,7 o/o	mat

Des résultats précédents on peut conclure que la diastase partiellement stérilisée à 80 degrés ne conserve qu'un pouvoir liquéfiant très faible. Sans doute, l'on constate une légère transformation de la matière amylacée, mais cette transformation est trop lente et trop pénible pour que son utilisation dans la préparation des apprêts soit avantageuse au point de vue industriel.

¹ Chittender et Ely donnent 40 degrés, Linter et Eckendt, Szilagyl et D'Osborne donnent 50 degrés.

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE DIASTASE EMPLOYÉE.

Pour terminer l'exposé de nos expériences relatives à l'action de la maltase sur la matière amylacée, nous donnerons encore quelques résultats de confirmation tendant à prouver que l'activité diastasique est sensiblement directement proportionnelle à la quantité de diastase employée ainsi que l'atteste l'essai ci-dessous.

DÉSIGNATION	QUANTITÉ de diastase employée	TEMPS	TEMPÉRATURE	MALTOSE trouvé
—	—	—	—	—
Empois à 2 o/o . . .	5 cent. cubes	30'	55-56°	0 gr. 1097
— — . . .	10 —	30'	55-56°	0 gr. 2190

2° Action de la Ptyaline.

La diastase salivaire, au point de vue de son action saccharifiante sur la matière amylacée, a déjà fait l'objet de très nombreuses recherches ¹. ROBERTS a comparé le pouvoir saccharifiant de la maltase et de la diastase salivaire et a trouvé les relations suivantes ² :

DIASTASE	POUVOIR SACCHARIFIANT (le suc pancréatique du porc étant pris pour unité et égalant 100)
—	—
Maltase à 60°	10
— 40°	4-5
Salive humaine . . .	10

Notre but dans les essais suivants a été d'approfondir l'action de la ptyaline sur l'empois d'amidon et de voir si les résultats obtenus pouvaient permettre de considérer cette

¹ *Berichte*, t. XXIV, p. 519; *Central Blatt*, LXXVIII, p. 279 (Musculus).

² *Die Enzyme*, p. 65 (Green Windisch).

diastase comme un succédané avantageux de la maltase dans la préparation des amidons solubles.

Il ressort tout d'abord de nos expériences que la ptyaline a une action dextrinisante (production d'amyloextrine et d'achroodextrine) et surtout une action saccharifiante des plus marquées.

Un empois d'amidon que nous avons soumis à l'action d'une diastase salivaire (5 cm. c.) de composition constante, à la température de 60 degrés, a donné les résultats suivants :

TEMPS	MALTOSE TROUVÉ
Après 15 minutes	0 gr. 0629
— 45 —	0 gr. 1082

(Nous devons faire constater que la température de 60 degrés est assez éloignée de la température optima de la ptyaline qui, d'après EFFRONT, serait aux environs de 38-40 degrés).

L'empois d'amidon employé dans cette dernière expérience a une concentration de 1 pour 100 et est presque totalement solubilisé après réaction, lorsqu'on le porte à 70 degrés.

D'autres essais effectués à 20 degrés nous ont permis de constater qu'en douze heures la diastase salivaire transforme 50 pour 100 de l'amidon en sucres (maltose, dextrose, isomaltose, ptyalose) dont 11, 5 pour 100 sont transformés en dextrines réductrices.

Au bout de vingt-quatre heures, la liqueur soumise à l'expérience donne toujours à l'iode une coloration violette et la quantité de sucres trouvés, après précipitation des dextrines par un fort excès d'alcool (8 volumes), prouve que la transformation porte surtout sur les dextrines solubles à froid, réductrices et précipitables par l'alcool et que la

ptyaline agirait pour ainsi dire plus en sucrase qu'en dextrinase.

Pour ce qui est de l'action paralysante des produits étrangers, nous avons essayé l'action de l'acide phosphorique à 3 décigrammes pour 100 (du poids de la liqueur employée). Cet acide paralyse presque totalement l'activité diastasique : au bout de six heures, on ne décèle encore aucune trace de sucres réducteurs, alors que cette même diastase, d'après CHITTENDY et ELY¹, en présence de peptone et de 25 centigrammes pour 100 d'acide chlorhydrique, accuse une augmentation de production de sucres évaluée à 41-48 pour 100.

La ptyaline qui, comme on le voit, est une diastase très énergique, ne semble pas être encore intéressante au point de vue de l'industrie des apprêts, car son pouvoir saccharifiant est trop élevé. Il n'en reste pas moins que l'étude des agents modificateurs et paralysants de cette activité saccharifiante peut conduire peut-être à d'excellents résultats.

3° Action de la Carubinase.

La carubinase, étudiée par EFFRONT² et que ce dernier considère comme une enzyme voisine de la *Cytase* sinon identique à celle-ci, agit comme agent solubilisant de la cellulose. On la trouve dans les graines de caroubier. Ces graines contiennent en outre une sorte de galactane qui semble être un produit intermédiaire entre l'amidon et la cellulose, bien que sa constitution, toujours d'après l'auteur, se rapproche beaucoup plus de cette dernière. Il donne à

¹ Oppenheimer, *Die Fermente und ihre Einwirkung*.

² *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXV, p. 38-40; *id.*, t. CXXV, p. 116.

l'iode, ainsi que nous l'avons constaté, une coloration rose et manifeste tout comme l'amidon des tendances à la rétrogradation.

Lorsque, d'après les indications de M. EFFRONT, on fait digérer pendant vingt-quatre heures les graines de caroubier, soigneusement concassées, dans de l'eau à 30-35 degrés, aseptisée par quelques gouttes de chloroforme ou de toluène (pour éviter des fermentations qui se produisent très rapidement), on obtient une sorte de sirop très visqueux tenant en solution, d'une part, l'hydrate de carbone et d'autre part l'enzyme. Comme l'alcool précipite à la fois l'hydrate de carbone et l'enzyme, il devient impossible d'isoler ce dernier corps à l'état pur et l'on est contraint de se contenter de sa solution.

Ayant fait réagir 15 gouttes de cette solution de carubinase sur un empois d'amidon, à une température de 45-50 degrés, pendant deux heures et en présence de 3 centigrammes d'acide formique (ces conditions étant optima d'après EFFRONT pour l'activité de la carubinase), puis, ayant porté à l'ébullition le liquide réactionnel pour détruire l'enzyme, nous avons laissé refroidir cet empois, après quoi nous l'avons soumis à une centrifugation de trois heures. Sur le liquide surnageant, très légèrement opalin, nous avons prélevé 5 centimètres cubes que nous avons saccharifiés par ébullition en milieu chlorhydrique.

Parallèlement à cet essai, nous avons effectué les mêmes opérations sur un empois de concentration rigoureusement semblable, mais auquel nous n'ajoutions les 15 gouttes de carubinase qu'au moment de l'ébullition. Ces précautions ayant pour but de placer les deux solutions d'empois dans des conditions identiques (soit au point de vue de la rétro-

gradation, soit au point de vue du pouvoir réducteur que pouvait fournir la saccharification de la solution de carubinase).

Les dosages respectifs, par la liqueur PASTEUR, des échantillons prélevés sur les deux solutions donnèrent les résultats suivants :

DÉSIGNATION	TEMPÉRATURE	TEMPS	ACIDE FORMIQUE	GLUCOSE TROUVÉE
Empois soumis à l'action de la carubinase.	40-45°	2 h.	0 gr. 03	0 gr. 376 0 0
Empois + carubinase à 100 degrés	40-50°	2 h.	0 gr. 03	0 gr. 508 0/0

Que la carubinase agisse sur l'empois comme solubilisant très faible, cela est fort possible, mais nous n'avons pu le constater ; ce qu'il y a de certain, c'est que cette diastase agit surtout comme agent accélérateur de la rétrogradation. Cette action peut être due soit à une modification physique de l'état colloïdal de la solution, produite par l'addition de carubinase, soit à l'influence d'un agent diastasique de coagulation, semblable à l'*amylocoagulase* (J. WOLF, FERNBACH)¹ et associé à l'enzyme.

Action combinée des diastases.

1° *Emulsine et maltase*. — L'émulsine seule, à froid ou à chaud, n'a aucune action sur l'empois d'amidon, mais associée à la maltase, nous avons constaté qu'elle provoquerait une sorte d'hyperactivité de cette diastase, ainsi que le montrent les deux essais suivants :

¹ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXXVII, p. 178.

DÉSIGNATION	TEMPÉRATURE	ACCROISSEMENT de l'activité
—	—	—
Empois + maltase + émulsine.	65-67°	22 0/0
— — — .	55-56°	4,9 0/0

De ces expériences nous pouvons donc conclure que la présence d'émulsine favorise l'action de la maltase d'une façon moins accentuée à 55-56 degrés qu'à 65-66 degrés.

2° *Carubinase et maltase*. — On a vu que la carubinase, loin d'avoir une action solubilisante sur l'empois d'amidon, avait au contraire des tendances à en provoquer la rétrogradation : mais associée à la maltase elle agit sur cette dernière comme le fait l'émulsine, si l'on en croit les résultats suivants :

DÉSIGNATION	TEMPS	TEMPÉRATURE de réaction	MALTOSE trouvée
—	—	—	—
Empois + maltase	1 h.	56-57°	0 gr. 143
Empois + maltase + 15 gouttes carubinase	1 h.	56-57°	0 gr. 1695

(A noter que ces deux essais ont été faits avec la même quantité de maltase et que le pouvoir réducteur de la carubinase ajoutée a été rigoureusement déduit.)

On voit par là le rôle important que peut prendre l'action combinée des diastases et quels services peut rendre, aux industries qui les utilisent, l'étude détaillée de ces phénomènes complexes.

III. — REMARQUES SUR LES COLORATIONS FOURNIES PAR L'IODE

NOUVELLE MÉTHODE D'INVESTIGATION DANS LES RECHERCHES SUR LES DEXTRINES

Au cours de nos dernières expériences, on a vu qu'à l'aide de solutions d'iode très diluées, l'on pouvait très aisément reconnaître parmi différents empois soumis à l'analyse, quel était celui qui contenait de plus fortes proportions de dextrines. Voici sur quelles constatations nous avons basé cette méthode.

Lorsque l'on fait des déterminations iodo-colorimétriques sur des empois soumis, par exemple, à l'action de la diastase, on constate que pour obtenir des colorations d'intensité égale, il faut une plus grande quantité d'iode pour des empois contenant une notable proportion de dextrines que pour des empois en contenant très peu.

Ayant très souvent observé cette particularité, nous avons effectué deux essais comparatifs : l'un concernant un empois fraîchement préparé, exempt de dextrines, l'autre concernant un empois contenant 30 pour 100 d'érythro-dextrines.

Si l'on emploie pour ces recherches des solutions d'iode trop concentrées, 1 ou 2 gouttes de ces liqueurs suffisent pour donner une coloration bleu intense aux essais soumis à l'analyse, coloration qui ne donne aucun renseignement sérieux sur la composition qualitative de ces empois. Si, au contraire, on utilise des solutions d'iode très étendues (0 gr. 00012 par centimètre cube) on constate des différences très nettes, soit dans l'apparition, soit dans la graduation des colorations obtenues.

Tout d'abord, l'empois contenant la dextrine absorbe pour ainsi dire l'iode, à un tel point que la solution d'iode, qui est franchement colorée en jaune, se décolore totalement au contact de l'empois et ce n'est que lorsque celui-ci est saturé d'iode qu'il commence à donner des colorations dont l'intensité ira toujours croissant au fur et à mesure de l'addition du réactif.

L'empois ordinaire, au contraire, donne immédiatement une coloration pour 1 ou 2 gouttes de la solution indiquée plus haut.

En résumé, la méthode que nous venons de signaler repose uniquement sur ce fait :

1° Que les dextrines au début ont une plus grande affinité pour l'iode que l'amidon ordinaire ;

2° Que les dextrines avancées en dépolymérisation telles que les achroodextrines, absorbent l'iode sans donner de coloration, et qu'en général l'apparition de coloration pour les dextrines moins avancées (amylodextrine et érythro-dextrines) nécessite d'autant plus d'iode que la quantité de dextrines est plus grande et leur degré d'hydrolyse plus élevé.

On peut donc déterminer le nombre de gouttes de solution d'iode nécessaires, soit à l'obtention d'une coloration d'intensité égale pour les différents échantillons examinés ; soit simplement à l'apparition d'une faible coloration. Le premier mode est plus pratique lorsqu'on se trouve en présence d'empois de très faible teneur en dextrines, car on évite ainsi la difficulté de comparer l'intensité de couleurs généralement différentes, le second mode, au contraire, est beaucoup plus exact pour les empois contenant de fortes proportions de dextrines et se recommande par la rapidité et la précision de ses résultats.

Les deux essais que nous allons exposer ont été effectués en prélevant sur des empois de même concentration, des quantités de liquide rigoureusement semblables, étendues d'un même volume d'eau et introduites dans des tubes d'un calibre aussi régulier que possible. Voici les résultats auxquels nous sommes parvenus, pour des colorations d'intensité égale :

ÉCHANTILLONS	ÉVALUATION du pouvoir réducteur ¹	COLORATION obtenue ²	NOMBRE de gouttes	COLORATION OBTENUE pour 2 gouttes de solution concentrée d'iode
—	—	—	—	—
1	0 gr. 073	rose	9	bleue
2	0 gr. 0670	rose	5-6	bleue

Ces résultats montrent d'abord l'affinité excessive de l'iode pour les dextrines, puisqu'il les colore avant de colorer l'amidon ; ils montrent ensuite la sensibilité de la réaction, puisque pour une différence de dextrinisation aussi faible exprimée en maltose (soit 0 gr. 006 pour 50 centimètres cubes d'empois et 0 gr. 0006 pour les 5 centimètres cubes qui ont été prélevés sur chacun des échantillons), on obtient un écart aussi net entre les proportions de liqueur ajoutée.

Que ces colorations fournies par l'iode traduisent simplement des changements d'état physique, comme l'expliquent MUSCULUS et POTTEVIN, ou qu'elles correspondent réellement à des composés définis, résultant des transformations chimiques de la molécule d'hydrate de carbone, il n'en reste pas moins vrai que la nouvelle méthode que nous venons d'exposer reste un adjuvant précieux pour la diagnose et

¹ Cette évaluation du pouvoir réducteur donnée en maltose est proportionnelle à la quantité de dextrines formées.

² Les colorations sont obtenues avec une solution d'iode à 0 gr. 00012 par centimètre cube.

l'évaluation approximative des quantités de dextrines formées au cours des réactions.

IV. — PHÉNOMÈNES DE RÉTROGRADATION

On appelle rétrogradation d'un amidon ou d'une dextrine le retour de ces corps à une forme insoluble de constitution différente ou semblable.

1° Nous avons constaté que si l'on sèche dans le vide sulfurique une amylopectine (obtenue par le procédé à l'acide chlorhydrique), le produit sec ne donne plus la coloration de l'amylopectine en présence de l'iode, mais se colore franchement en bleu pur, en même temps qu'il perd sa solubilité à chaud. Il s'est formé vraisemblablement une déshydratation partielle qui a fait rétrograder l'amylopectine vers sa forme primitive, c'est-à-dire l'amidon. Si l'on traite cet amidon par une solution légère de soude, et cela à chaud, on obtient de nouveau, au bout de quelques minutes, la coloration observée précédemment, ce qui indiquerait une hydrolyse nouvelle tendant à reformer la dextrine.

2° D'autre part, si, lors de la préparation de l'amidon soluble par l'acide phosphorique, on abandonne le précipité d'amidon à l'air libre sans le sécher complètement à l'alcool et à l'éther, on constate que cet amidon, qui était primitivement en poudre fine, se coagule lentement, puis se gélifie pour enfin se transformer peu à peu en pellicules, d'abord opalines, puis complètement transparentes. A ce moment, ce produit n'est presque pas soluble dans l'eau froide, alors qu'il l'était d'une façon notable au début de sa précipitation.

3° Une solution d'érythropectine parfaitement claire et limpide abandonne, au bout de trois jours, des filaments

ténus, en même temps qu'elle se trouble et accuse une diminution de pouvoir rotatoire. Ces filaments sont presque insolubles dans l'eau bouillante. Quant à la coloration fournie par la solution en présence de l'iode, elle est légèrement différente de la précédente et se rapproche davantage de celle de l'amyloextrine.

4° Enfin, l'hydrate de carbone particulier, contenu dans les graines de caroubier, qui est parfaitement soluble dans l'eau froide, donne, après précipitation par l'alcool et séchage dans le vide sulfurique, un produit insoluble dans l'eau froide. (A noter qu'il était encore parfaitement soluble immédiatement après sa précipitation par l'alcool.)

INFLUENCE DU TEMPS SUR LA RÉTROGRADATION DES EMPOIS

Si l'on centrifuge un empois d'amidon pendant trois heures et que l'on dose la quantité d'hydrate de carbone contenue en solution, ou, plus exactement, en fausse solution, dans la couche surnageante du liquide, on constate que cette fausse solution, pour un empois fraîchement préparé, contient 590 milligrammes pour 100 d'amidon. Vingt heures après (l'empois ayant été conservé dans un milieu parfaitement aseptique), on constate que la teneur de la solution, pour une durée de centrifugation égale, s'est abaissée à 508 milligrammes pour 100. Cette différence de solubilité mesure donc exactement le phénomène de rétrogradation.

En résumé, les phénomènes de rétrogradation qui, pour les faits constatés plus haut, entraîneraient un retour de la substance à un produit plus condensé par déshydratation, peuvent très bien s'expliquer. Si l'on examine, en effet, la formation d'amidon dans les plantes, formation qui se réduirait à des phénomènes de polymérisation et de déshydrata-

tion, comme le fait observer MEYER au sujet de la synthèse de la matière amylacée à partir des sucres, l'explication de ces faits, singuliers en apparence, devient alors très simple. Néanmoins, ce serait peut-être bien hasarder que d'expliquer tous les faits de rétrogradation par cette seule hypothèse et de délaisser totalement les lois qui régissent les transformations des colloïdes, car les variations de viscosité et de solubilité des empois, provoquées soit par la dilution, soit par l'élévation de température, soit enfin par l'addition de corps étrangers, confirment la présence d'un état colloïdal ou « période dynamique » de la matière amylacée (pour se servir de l'expression de GRAHAM), la forme cristallisée ou insoluble en étant l'état statique. Les théories de pectisation ou dépolymérisation successives avec perte d'eau¹ peuvent aussi fort bien expliquer bon nombre de phénomènes de rétrogradation².

Amylose et Amylopectine³.

D'après les expériences récentes de MM. MAQUENNE et Roux sur les principes constitutifs de l'amidon, on admet l'existence de deux composés distincts : l'*amylose* soluble et l'*amylopectine*, forme insoluble de l'hydrate de carbone. Pour employer l'expression de ces deux auteurs, l'amidon ne serait « qu'une solution d'amylose épaissie par de l'amylopectine ».

Nous avons préparé de l'amylopectine par le procédé de

¹ *Bulletin de la Société chimique*, t. XLI, p. 146; t. XLII, p. 156 et 206.

² *Bulletin de la Société chimique* (Fouard), t. III, p. 577, 1908.

³ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXLVI, p. 317, 1908, *id.*, t. CXXXVIII, p. 375; *Annales de physique et de chimie*, t. IX, p. 179, 1906; *id.*, t. II, p. 109.

M^{me} GATIN-GRUZEWSKA ¹ et avons lavé le produit obtenu avec de l'eau faiblement alcaline, puis avec de l'eau distillée pour enlever les dernières traces d'amylose. L'amylopectine ainsi préparée ne semble pas alors se colorer sensiblement par l'iode. Mais, si l'on chauffe ce corps en présence d'eau à l'ébullition, on obtient dans le liquide une couche surnageante qui se colore fortement en bleu pur par l'iode, tandis que les contours des petits sacs insolubles qui constituent l'amylopectine se colorent légèrement en bleu. Après cinq ou six opérations semblables, on obtient toujours un liquide surnageant qui se colore fortement à l'iode, et l'on constate que les grains d'amylopectine observés plus haut ne se colorent pas ou seulement très faiblement sur la périphérie : ceci se passant comme si l'eau à l'ébullition avait une action dissolvante sur ce corps et comme si l'amylopectine, n'étant peut-être qu'une forme rétrogradée de l'amylose par déshydratation, subissait une nouvelle hydratation.

Parmi les nombreuses et différentes théories qui ont été émises sur la formation du grain d'amidon par PAYEN, FRITSCHÉ, MEYER, MOEGLI, TRECU, GUÉRIN-WARY, GUIBOURT, etc..., et dans lesquelles il est toujours fait mention de la présence de deux corps de propriétés physiques différentes, qui correspondent sous les noms d'amidine (GUÉRIN-WARY, granulose, cellulose aux corps définitivement caractérisés par MAQUENNE sous les noms d'amylose et d'amylopectine, aucune ne s'oppose à cette hypothèse. De même que l'on admet dans la théorie actuelle, que l'amidon résulte directement de la fixation d'acide carbonique par les plantes, acide carbonique, qui, par hydratation, donnerait de la formaldéhyde, qui se condenserait en glucose, puis en amidon.

¹ *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, p. 540, 1908.

de même l'on peut admettre la présence de phénomènes d'hydratation et de déshydratation dans la formation d'amylose et d'amylopectine.

Si, d'accord avec M. PAYEN (1883), l'on croit que le principe immédiat dont se composent les grains d'amidon est d'abord sphéroïdal comme tout corps fluide laissé à la propre attraction de ses parties intégrantes et qu'il absorbe par un ou deux points la matière amylacée qui, par la suite, s'accumule ainsi que dans une véritable cellule, on pourrait alors peut-être admettre que la matière amylacée au moment de l'absorption, se trouvant à l'état d'amylose, et se localisant en dernier lieu sur les parties périphériques, subirait un phénomène de déshydratation voisin de celui qui se produit dans la subérification.

La perméabilité osmotique de cette enveloppe ainsi formée (amylopectine), diminuant progressivement, soustrairait l'amylose incluse à l'action des agents extérieurs chaleur, à absorption des sels minéraux, etc..., et rendrait presque impossible la rétrogradation de la substance soluble ou amylose vers la forme insoluble de l'hydrate de carbone ou amylopectine.

CHAPITRE III

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Il ressort de cette étude et des expériences qui y sont exposées que de nouveaux procédés s'offrent pour la préparation des amidons solubles, n'entraînant aucune production de produits de dépolymérisation et d'hydrolyse trop avancées, tels que les sucres et les dextrines. On a constaté que nous avons obtenu ces résultats par l'action de réactifs appropriés :

I. — AGENTS MINÉRAUX

- a)* Par l'action de l'acide fluorhydrique dilué.
- b)* Par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, donnant un dérivé de l'amidon, soluble dans l'eau froide.
- c)* Par l'action de l'acide phosphorique dilué.

II. — AGENTS ORGANIQUES

a) Nous avons aussi étudié l'action des acides bicarboxylés (tartrique et oxalique), dans lesquels un des groupements, COOH , a été bloqué par saturation, ce qui nous a permis de modérer d'une façon notable l'énergie hydrolysante de ces corps et d'obtenir des produits de transformation fort intéressants, comme cela s'est présenté dans l'action du bitartrate de potassium.

b) D'autre part, l'action liquéfiant et solubilisante des dérivés sulfonés de la série aromatique (acide benzène-sulfonique, naphthalène sulfonique β et sulfanilique), nous a conduit à des résultats tout à fait nouveaux¹.

III. — AGENTS DIASTASIQUES

Nous avons étudié l'action des diastases et de la maltase en particulier, sur l'amidon; nous avons diminué l'activité hydrolysante en modifiant le milieu réactionnel et nous avons déterminé par de nouvelles expériences quelle pouvait être l'action de certains agents, corps étrangers, lumière, chaleur, sur son pouvoir liquéfiant. Cela nous a permis de jeter une lumière nouvelle sur l'emploi des diastases en général dans l'industrie. Nous avons vu, d'autre part, ce qu'il fallait penser de la composition de la maltase et comment fonctionnaient vraisemblablement la sucrase et la dextrinase.

Enfin, nous avons pu constater, après les expériences que nous avons effectuéé sur la carubinese dans le but de solubiliser l'amidon, que cette diastase agissait plutôt comme agent de rétrogradation de la matière amylacée; que l'action combinée des diastases (carubinese-maltase, émulsine-maltase) donnait des résultats tout à fait inattendus et que dans cette action simultanée des enzymes il se produisait des phénomènes assez curieux d'autoexcitation ou d'excitation réciproque dont on pouvait tirer de précieux avantages. Car il n'est point douteux que l'on peut modifier profondément l'allure d'une diastase par le simple fait que l'on coordonne son action à celle de diastases différentes.

¹ L'ensemble des procédés ci-dessus fait l'objet du brevet français n° 6571, déposé en novembre 1910.

Nous rappellerons encore quels avantages l'on pouvait tirer de la nouvelle méthode d'investigation que nous avons établie à partir des colorations fournies par l'iode pour la recherche des quantités approximatives de dextrines contenues dans différents empois soumis à l'analyse. Nous signalons particulièrement celle-ci comme étant peut-être susceptible d'entrer dans le domaine de l'analyse quantitative.

Pour terminer le résumé de nos expériences, nous mentionnerons en dernier lieu nos recherches personnelles sur les phénomènes de rétrogradation qui nous ont conduit à cette hypothèse que le retour d'un amidon soluble à sa forme insoluble était peut-être autre chose qu'une modification physique de la matière et se doublait, dans certains cas, de phénomènes d'hydratation et déshydratation, c'est-à-dire d'ordre chimique.

Nous avons enfin émis quelques considérations sur les principes constitutifs de la matière amylacée, amylose et amylopectine, considérations qui nous ont permis de formuler une théorie hypothétique sur le mode de formation de ces corps dans les grains d'amidon.

Tel est le résumé succinct de nos expériences ; il reste à voir quelles conclusions l'on en peut tirer.

Chacune de nos expériences faites sur la solubilisation de l'amidon a été suivie d'un essai d'application des produits ainsi obtenus. C'est donc dans les tableaux que nous avons exposés au cours de cette étude qu'il faut rechercher des conclusions.

Si nous nous reportons à ces résultats, nous verrons que tous les procédés nouveaux, que nous avons mentionnés comme intéressants au point de vue industriel, nous ont donné des résultats suffisamment probants pour qu'il ne soit point nécessaire de démontrer trop longuement la supé-

riorité de ces amidons sur les amidons solubles commerciaux actuels. En effet, tous les amidons solubles que nous avons obtenus sont d'un pouvoir chargeant très supérieur. Nous avons vu à maintes reprises que, dans des essais comparatifs, l'amidon soluble que nous avons préparé avait un pouvoir chargeant parfois double de celui de la vogeline et cela dans des conditions identiques de température, de pression de rouleaux et de concentration d'empois.

En outre de l'augmentation du pouvoir chargeant, nous avons constaté que l'aspect et le toucher des étoffes que nous avons apprêtées à l'aide de ces produits n'offraient pas en général ce « cassant » et ce « brillant » qui constituent des défauts de la vogeline et des gommes industrielles. La matité et la conservation de l'intensité des nuances, dans les noirs profonds en particulier, constatées pour la plupart de nos apprêts, sont une des principales garanties de la supériorité de ces amidons.

Enfin, un des grands avantages de nos procédés est de permettre à l'industriel de préparer lui-même son produit au moment de l'application et de régler facilement le degré de liquéfaction suivant l'aspect et le toucher requis pour l'apprêt qu'il désire.

Quant à la fluidité des empois préparés par ces réactifs, elle est en général suffisante pour obtenir une application propre et rapide. La fibre s'imprègne en totalité, et ce n'est plus un apprêt de surface que l'on constate, mais un véritable apprêt de profondeur. Il en résulte que, dans les belles et fortes qualités de mousseline soie (80-100 dents), ces amidons solubles remplissent admirablement le rôle que ne pouvaient jouer ni les amidons commerciaux actuels, dont le pouvoir chargeant est trop faible, ni l'amidon ordinaire dont l'empois dès la concentration de

20 pour 100 devient inapplicable par suite de l'empâtement qui se produit sur la fibre.

Pour donner une idée comparative de la force hydrolysante des réactifs que nous avons employés, nous pourrions les classer comme suit :

Acide fluorhydrique ;

Bioxalate de potassium, acide phosphorique ;

Acide benzène sulfonique, maltase ;

Acide naphthalène sulfonique β ;

Acide sulfanilique ;

Bitartrate de potassium ;

Diastase partiellement stérilisée à 80 degrés.

Comme nous l'avons vu, tous ces réactifs nous ont conduit à des produits d'hydrolyse très faible quoique progressive et de dépolymérisation peu avancée, et nous ont fait éviter ainsi l'écueil des dextrines et des sucres. Nous nous sommes éloigné de l'amidon soluble commercial actuel et rapproché de l'amidon ordinaire ; en d'autres termes, nous avons rétrogradé d'un pas : n'était-ce point là le but que nous nous étions proposé au début de notre étude lorsque nous résumions d'un mot les inconvénients des produits actuels « trop près des dextrines et trop loin de l'amidon » ?

OUVRAGES CONSULTÉS

J. FRISCH, 1° *Fabrication de la glucose, de la dextrine et de l'amidon soluble* (1906). — 2° *Fabrication de la fécule et de l'amidon d'après les procédés récents* (1906). — 3° *Fabrication des colles et gélatines* (1907).

OPPENHEIMER, *Die Fermente und ihre Einwirkung*.

GREEN WINDISCH, *Die Enzyme*.

POZZI-ESCOT, *les Diastases et leurs applications* (1900).

DUCLAUX, *Traité de microbiologie*.

DEPIERRE, *Amidons et apprêts*.

LUNGE, *Chemische technische Untersuchungsmethoden*.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Industrie du Mercerisage.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

LÉO VIGNON,

F. COUTURIER,

L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 17 Novembre 1910,

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. JOUBIN.

